

铁基高温超导体电子结构的角分辨光电子能谱研究

赵林 刘国东 周兴江

Angle-resolved photoemission studies on iron based high temperature superconductors

Zhao Lin Liu Guo-Dong Zhou Xing-Jiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207413 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181768

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181768>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[“111”型铁基超导材料研究进展](#)

The research progress about “111”-typed iron based superconductor

物理学报.2018, 67(20): 207414 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181586>

[铁基高温超导体电子结构的角分辨光电子能谱研究](#)

Angle-resolved photoemission studies on iron based high temperature superconductors

物理学报.2018, 67(20): 207413 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181768>

[112型铁基化合物EuFeAs₂的单晶生长与表征](#)

Single crystal growth and characterization of the 112-type iron-pnictide EuFeAs₂

物理学报.2018, 67(20): 207403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181393>

[铁基氟化物超导体SrFe_{1-x}Co_xAsF \(x=0, 0.125\) 声子特性的第一性原理计算研究](#)

First-principles study on phonon properties of iron-based fluoride superconductors SrFe_{1-x}Co_xAsF (x=0, 0.125)

物理学报.2014, 63(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097401>

[β型烧绿石氧化物超导体AOs₂O₆ \(A=K, Rb\) 的声子软化与超导电性](#)

Phonon softening and superconductivity of β-pyrochlore oxide superconductors AOs₂O₆ (A=K, Rb)

物理学报.2012, 61(13): 137402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137402>

专题: 铁基高温超导体发现十周年

铁基高温超导体电子结构的角分辨 光电子能谱研究*

赵林^{1)2)†} 刘国东¹⁾²⁾ 周兴江^{1)2)3)‡}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态国家研究中心, 超导国家重点实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

3)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

(2018年9月26日收到; 2018年10月10日收到修改稿)

铜氧化物超导体和铁基超导体是人类相继发现的两类高温超导家族, 它们的高温超导机理是凝聚态物理领域中长期争论但悬而未决的重大问题. 对铁基超导体广泛而深入的研究, 以及与铜氧化物高温超导体的对比, 对于发展新的量子固体理论、解决高温超导机理、探索新的超导体以及超导实际应用都具有重要意义. 固体材料的宏观物性由其微观电子结构所决定, 揭示高温超导材料的微观电子结构是理解高温超导电性的前提和基础. 由于角分辨光电子能谱技术具有独特的同时对能量、动量甚至自旋的分辨能力, 已成为探测材料微观电子结构的最直接、最有力的实验手段, 在高温超导体的研究中发挥了重要作用. 本文综述了在不同体系铁基超导体中费米面拓扑结构、超导能隙大小和对称性、轨道三维性和选择性、电子耦合模式等的揭示和发现, 为甄别和提出铁基超导新理论、解决高温超导机理问题提供重要依据.

关键词: 高温超导, 角分辨光电子能谱, 电子结构, 超导机理

PACS: 74.70.-b, 74.25.Jb, 79.60.-i, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20181768

1 引言

超导是一种神奇的宏观量子现象. 1911年, 零电阻现象在金属Hg中被发现^[1]; 1933年, 超导的另一个重要特性——迈斯纳效应(又称完全抗磁性)被发现^[2]. 零电阻和完全抗磁性成为标记超导材料的两个独立的重要特性. 这种独特性质赋予了超导体潜在的巨大应用前景, 激发了量子物理问题的研究.

超导发现之后的70多年中, 单质和金属合金中都发现了超导电性, 但是它们的超导转变临界温度都比较低, 一般在几K到20多K, 最高的如

1973年发现的Nb₃Ge合金薄膜, 超导转变温度为23.2 K^[3]. 1957年, Bardeen等^[4]发展了BCS超导微观理论, 提出借助声子交换的电子配对机理, 成功地解释了单质和合金中的超导电性. 基于该理论, 一些理论预计超导转变温度存在上限, 即所谓的McMillan极限(~40 K)^[5]. 这类基于声子交换实现电子配对, 并能被BCS理论完美解释的超导体被称作低温超导体或者常规超导体.

1986年, Bednorz和Mueller在La-Ba-Cu-O体系中报道了可能存在35 K的超导电性^[6], 紧接着, 1987年2月, 美国休斯顿大学朱经武研究组、阿拉巴马大学吴茂昆研究组^[7]和中国科学院物理研究所的赵忠贤研究团队^[8]发现Y-Ba-Cu-O体系中存

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFA0300300, 2015CB921000)、国家自然科学基金(批准号: 11334010)、中国科学院战略先导项目(批准号: XDB07020300, XDB25000000)和中国科学院青年促进会(批准号: 2017013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lzhaoy@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xjzhou@iphy.ac.cn

在 90 K 以上的超导转变温度, 超导温度进入液氮温区, 超导研究进入高温超导时代. 这种以 CuO_2 铜氧面为主要结构单元的超导体成为第一类高温超导家族. 高温超导的出现, 对凝聚态物理的经典理论提出了挑战, 揭开了关联电子研究的全新篇章, 为新的多体量子理论的建立提供了契机. 三十多年来, 人们一方面致力于发现新的高温超导材料, 另一方面集中精力探索高温超导机理. 铜氧化物高温超导研究取得了许多进展, 但是至今高温超导机理仍然没有取得共识.

2008 年, 日本 Hosono 研究组在 F 掺杂的 LaFeAsO 化合物中观测到了 26 K 的超导电性^[9]. 随后, 中国科学家很快在类似材料中发现了超过 40 K 的超导电性^[10,11], 最高达到 55 K^[12], 这至今仍然是块材铁基超导体的最高临界温度. 这种以铁砷层 (FeAs) 或者铁硒层 (FeSe) 为主要结构单元的超导体成为第二类高温超导体. 铁基高温超导体的出现, 为高温超导研究注入了新的内容, 迅速吸引了全世界的关注, 进一步拓展了对高温超导机理的深入研究.

铁基超导体与铜氧化物超导体一样, 晶体体现出强的二维特性. 晶体结构中都含有 FeAs 层或者 FeSe 层, 它是铁基超导体中的基本组成单元, 是超导发生的重要结构. 铁基超导体的母体一般是共线型反铁磁金属, 在一定的温度下进入反铁磁序, 同时伴随着结构相变. 通过化学掺杂、加压或表面碱金属沉积等方式可以有效地压制磁有序诱发超导, 与铜基超导体分享类似的相图. 但是从能带结构上来说, 不同于铜氧化物超导体的单带结构, 铁基超导体的 Fe 3d 所有五个轨道均对费米面电子结构有贡献, 属于典型的多轨道多能带电子结构. 研究铁基超导体的多轨道多能带电子结构在其磁有序、向列相形成中的影响以及自旋、轨道、向列相序及其涨落在超导形成与能隙对称性中的作用, 对于理解铁基超导体的奇异性质乃至最终理解高温超导的机理具有重要的意义.

角分辨光电子能谱技术 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES), 由于其具有独特的同时进行能量、动量甚至自旋分辨能力, 成为探测材料微观电子结构的最直接、最有力的实验手段, 在铁基高温超导体的多轨道多能带电子结构表征、超导能隙大小和对称性、各类有序态对电子结构的影响以及可能的电子耦合模式等发现和研

究中发挥了重要的作用. 迄今为止, 已经测量了不同体系铁基超导体的费米面拓扑结构、超导能隙大小和对称性, 印证了铁基超导体的多能带结构, 揭示了费米面依赖或者轨道相关的能隙特性. 另外一些体系的轨道三维特性和选择性、电子耦合模式、自旋轨道耦合等的揭示和发现, 都对甄别和提出铁基超导新理论、解决高温超导机理提供了重要的信息.

本文简单介绍了角分辨光电子能谱技术的原理和应用以及设备构造特性; 详细介绍了利用该技术对不同体系铁基超导体的电子结构的研究结果, 主要包含铁基超导体的多轨道多能带的电子结构的展示、铁基超导体的费米面依赖的能隙结构特征的揭示、只有电子型口袋的独特费米面结构的发现、FeSe/SrTiO₃ 单层薄膜的高 T_c 、电子相图和绝缘体-超导转变等系列特性的发现、以及单双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜超导特性差异原因的解释; 最后介绍了插层 FeSe 块材与单晶 FeSe 块材的电子结构和超导电性特性. 这些结果和发现确立了对电子配对和超导机理起决定作用的能带特征和能隙结构特征, 为甄别和建立铁基超导理论提供了关键证据.

2 角分辨光电子能谱技术

固体材料的宏观物理现象由其微观电子结构所决定, 揭示微观电子结构是理解宏观现象的前提和基础. 在高温超导研究中, 许多实验手段在揭示其微观电子结构中发挥了重要的作用, 例如扫描隧道显微镜、中子散射和核磁共振等. 其中角分辨光电子能谱技术, 由于其独特的同时进行能量、动量甚至自旋分辨的能力, 成为探测材料微观电子结构的最直接、最有力的实验手段, 在铁基高温超导体的研究中发挥出了重要的作用.

2.1 原理

角分辨光电子能谱的原理是基于光电效应. 光子入射到材料上时, 材料中的电子会吸收光子发生跃迁, 如果跃迁电子的能量大于材料的功函数 Φ (一般金属的功函数大约为 4—5 eV), 就会有一定概率逃逸出材料表面形成光电子. 光电子的能量、动量以及自旋信息被分析器接收分析, 如图 1 所示. 根据能量守恒和平行于样品表面方向上的动量守

恒(晶体平移不变性), 光电子的能量 E_{kin} 和平行于样品表面的动量 p_{\parallel} 可以通过以下方程得到:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - |E_{\text{B}}| - \Phi, \quad p_{\parallel} = \sqrt{2mE_{\text{kin}}} \cdot \sin \theta,$$

其中 E_{B} 为电子的结合能, θ 为光电子发射的角度.

另外, 尽管垂直样品表面的动量不守恒, 但是在固定 K_{\parallel} 的条件下, 仍然可以采用内势的方法获得 K_{\perp} 方面的信息 [13].

根据获得电子能量、动量或自旋方面的数据,

可以得到电子能量-动量色散关系, 电子的能量、动量分布曲线以及费米面、等能面等结果, 从而进一步获得电子速度、有效质量、散射率以及费米面结构、能隙大小和对称性等一系列与电子微观结构直接相关的物理量, 如图 2 所示. 这种同时能量动量甚至自旋分辨的能力是其他实验手段不可比拟的. 针对铁基超导体的多带特性, 角分辨光电子能谱将发挥不可替代的作用.

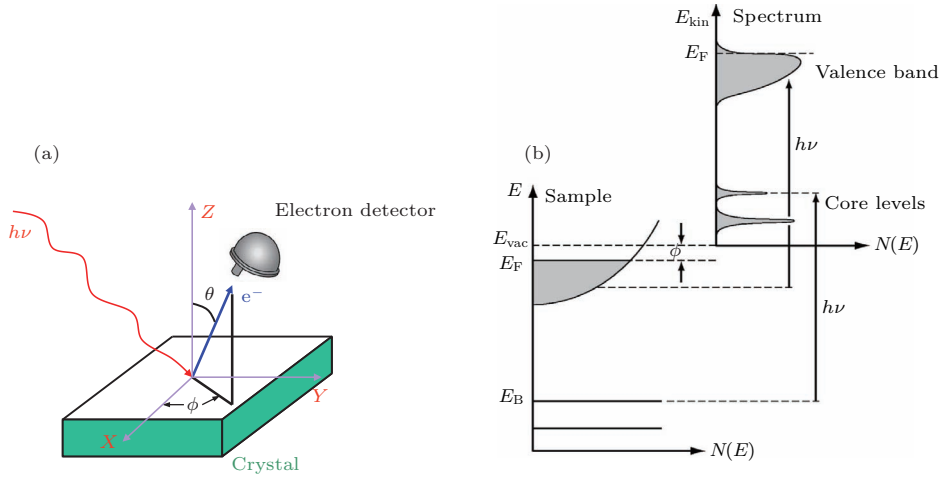


图 1 角分辨光电子能谱的原理示意图 (a) 以及光电子发射示意图 (b)

Fig. 1. (a) Schematic diagram for the angle resolved photoemission spectroscopy and (b) energetics of the photoemission process.

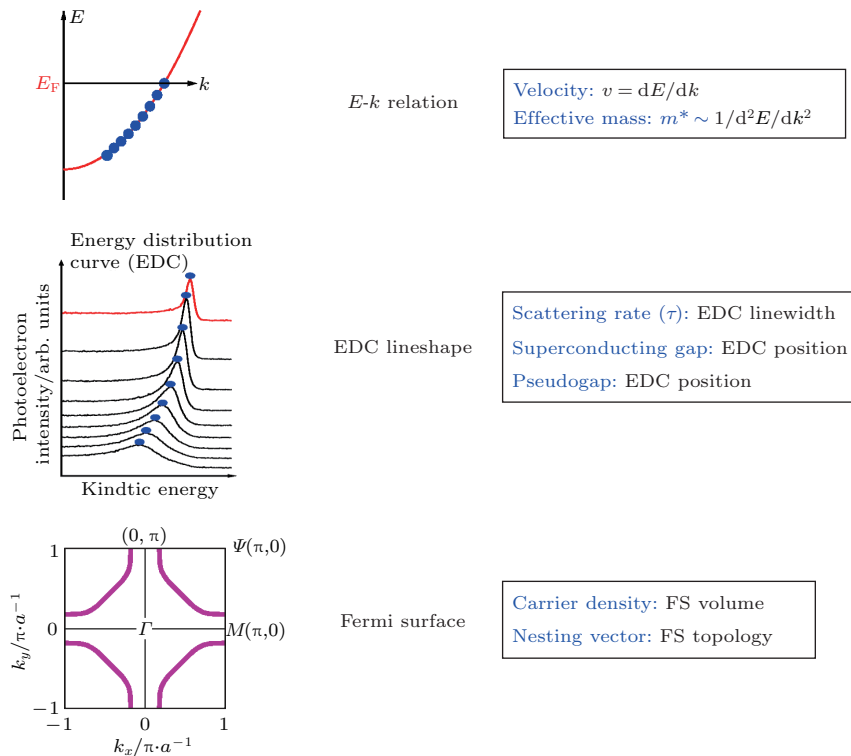


图 2 角分辨光电子能谱对各种常规的物理量的直接探测

Fig. 2. Direct detection of various basic physical properties utilizing angle-resolved photoelectron spectroscopy.

2.2 设备构造与介绍

图3显示了中国科学院物理研究所的一台基于深紫外固态激光的角分辨光电子能谱系统^[14,15]. 为了实现基本的角分辨光电子能谱的功能, 系统主要包括如下几个组成部分: 1) 光源系统, 常用的有同步辐射光源、气体放电灯以及固态激光源等; 图中显示的系统, 采用的是我国具有自主知识产权的深紫外固态激光, 该光源基于KBBF晶体以及棱镜耦合技术, 应用到角分辨光电子能谱上, 能实现好于1 meV的超高能量分辨率, 而且较低的光子能量进一步确保了高的动量分辨率和增强的体效应探测^[14]; 2) 样品传输与测量系统, 主要用于测量样品的进样, 以及维持样品的低温测量条件; 3) 超高真空系统, 用于保持样品清洁, 保持测量环境光电子不受气体分子散射和磁场干扰; 4) 电子能量分析器系统用于对光电子的能量、动量或者自旋的测量. 根据测量目的不同, 系统的功能可以进行拓展. 例如光源偏振可以调谐, 可以利用光电发射的矩阵元效应^[16]对不同轨道属性的能带结构进行选择测量, 这在多带系统的铁基超导体的研究中发挥了重要的作用. 采取连续变化光子能量的探测方式, 可以对材料的三维电子结构进行测量, 这对于一定三维性电子结构的铁基超导体的研究也具有重要作用. 原位联结分子束外延(MBE)系统可以实现薄膜样品的原位制备、表征和测量, 这对于表面敏感易被空气污染的材料例如FeSe/SrTiO₃薄膜的电子结构研究将发挥重要的作用.

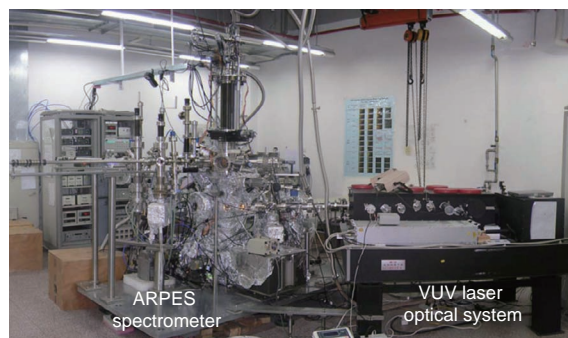


图3 深紫外激光角分辨光电子能谱系统, 主要由谱仪和光源部分组成

Fig. 3. A picture of the vacuum ultra-violet (VUV) laser-based ARPES system which is composed of two main parts: VUV laser optical system and angle-resolved photoemission spectrometer.

3 铁基超导体的电子结构

3.1 铁基超导体的晶体结构和电子结构

与铜基超导体类似, 铁基超导体晶体都展现了很强的二维性, 图4显示了具有代表性的不同铁基超导体体系的晶体结构. 其结构上的共同特征是具有FeSe/FeAs层, 是超导发生的导电层. 在FeSe/FeAs层中, Fe原子处于一个平面形成四方格子, Se/As原子位于Fe原子平面的上下两侧, 与Fe原子构成四面体, 形成一个类似三明治的结构, 这是铁基超导体的基本结构单元. 它与铜基超导体中平整的CuO₂铜氧面不同, 具有一定的褶皱. 铁基超导体的电子结构具有一定的三维性, 和其晶体结构密切相关.

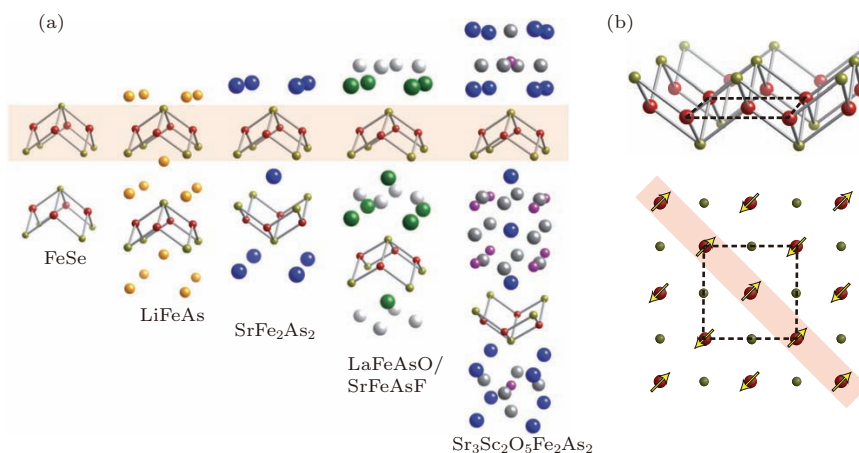


图4 不同体系铁基超导体的晶体结构以及导电层的投影图^[17]

Fig. 4. Crystal structures for several major classes of iron-based superconductors and their conducting layer projection^[17].

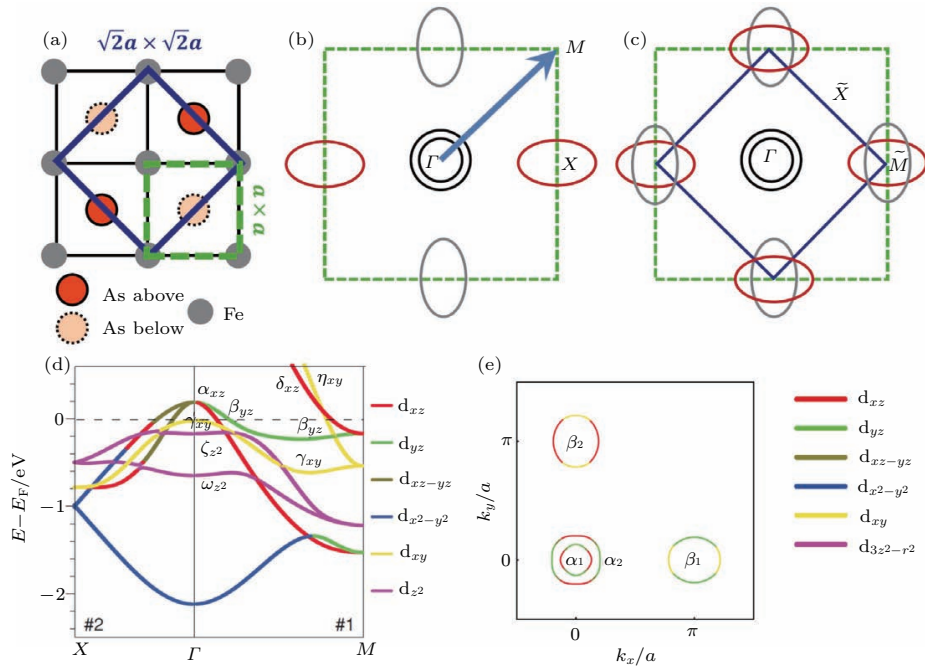


图5 能带计算的铁基超导体中 Fe 3d 轨道的电子结构^[18] (a) FeAs 层两种晶胞图; (b) 单个 Fe 布里渊区计算的费米面; (c) 两个 Fe 布里渊区计算的费米面; (d), (e) 轨道依赖的电子能带结构和费米面

Fig. 5. Brillouin zones of iron-based superconductors containing one iron and two irons in a unit cell and the orbital-related electronic structure^[18]: (a) Dashed green and solid blue squares represent 1- and 2-Fe unit cells, respectively; (b) schematic two-dimensional Fermi surface in the 1-Fe Brillouin zone; (c) schematic two-dimensional Fermi surface in the 2-Fe Brillouin zone; (d), (e) calculated orbital dependent band structures and Fermi surface.

根据基本单元的堆切方式和插入层的不同, 到目前为止, 已发现的铁基超导体主要有“11”^[19], “111”^[20], “122”^[21] 和“1111”^[22] 四个体系以及其他结构比较复杂的体系. 对于铁基超导体的基本结构单元, 其投影到平面上如图 4 所示, Fe 原子与 As/Se 原子交错分布. 绝大多数的铁基超导体的母体被认为是反铁磁金属, 其磁有序基态是共线反铁磁序, 铁上的自旋结构排列如图 4 所示——沿一个方向为自旋同向的铁磁排列, 另外一个方向为自旋反向的反铁磁排列^[23,24]. 理论研究通常采用一个 Fe 的重复单元(图 5 (a) 中绿色虚线所示), 其对应的布里渊区如图 5 (b) 所示. 能带结构计算的费米面显示, 在布里渊区中心存在两个空穴型费米面, 在 M 点($\pm\pi, 0$) 和 ($0, \pm\pi$) 具有一个电子型的费米面. 但在实际的晶体结构中, As/Se 原子相对于 FeSe 或 FeAs 层上下交错分布, 真实的结晶学晶胞如图 5 (a) 中蓝色实线所示, 包含了两个 Fe. 其对应的布里渊区(图 5 (c)) 变为单个 Fe 布里渊区(图 5 (a)) 的一半, 计算的能带结构将显示为布里渊区中心为 2—3 个空穴型的费米面, 布里渊区顶点(π, π) 点为两个交叉的电子型的费米面, 如图 5 (c) 所示. 角分辨光电子能谱演示中, 通常采用真实

的结晶学晶胞, 即包含两个 Fe 的晶胞. 能带结构计算显示, 铁的 5 个 3d 轨道都对费米面结构有贡献^[25–28], 如图 5 (d) 所示. 铁基超导体的费米面都是由 Fe 3d 轨道构成, 一般认为 As/Se 的能带对费米面基本没有贡献, 但通过与 Fe 的相互作用, 会对 Fe 3d 轨道产生一定的影响.

能带结构计算除了显示多个轨道形成多个费米面, 而且显示了即使是同一个费米面, 有可能包含了不同的轨道属性, 如图 5 (e) 所示. 这种多轨道多费米面、单费米面多轨道属性的特性, 在理解铁基超导体的特性以及铁基超导机理时必须予以考虑, 并起到重要的作用.

3.2 铁基超导体的相图

类似于铜氧化物超导体, 化学掺杂、物理压力效应等都可以在铁基超导体中诱发超导, 并调节超导温度. 图 6 以 BaFe_2As_2 为例显示了铁基超导体中的一个典型相图.

BaFe_2As_2 母体在不掺杂的情况下, 在温度低于 137 K 时进入磁有序基态——共线反铁磁态, 同时伴随着四方到正交的结构转变^[30]. 化学元素替

代掺杂 (K, Na 等碱金属掺杂引入空穴 [31], Co, Ni 等掺杂引入电子 [32–34]) 可以有效地压制磁有序态, 进而诱发超导. 在合适的掺杂浓度下, 超导温度达到最大, 继续掺杂超导温度降低, 在空穴掺杂和电子型掺杂端都形成一个屋顶形状的超导演化行为. 这个相图与铜氧化物超导体的相图很相似, 暗示了可能具有共同的高温超导起源. 另外通过等价元素替代 (S, P 等替代 As [35]) 也可以有效抑制磁有序态, 诱发超导, 这种掺杂尽管没有引入载流子, 但是由于掺杂元素的半径不同, 被认为是相当于对样品施加压力, 毕竟 BaFe_2As_2 仅仅通过外部加压, 在合适的压力范围内也可以超导 [36]. 在铁基超导体的一些其他体系中也表现出了不一样的相图, 例如 LaFeAsO 相图中磁有序随着掺杂的突然消失 [37], 以及 KFe_2Se_2 中超导相和多个绝缘相的存在等 [38]. 铜氧化物超导体和铁基超导体之间, 以及铁基超导体不同体系之间相图上既存在着很大的共性, 也存在着差异, 暗示着它们可能存在着共同的超导起源, 同时不同材料之间存在着差异, 在理解其超导机理中既要统筹考虑也要区别对待.

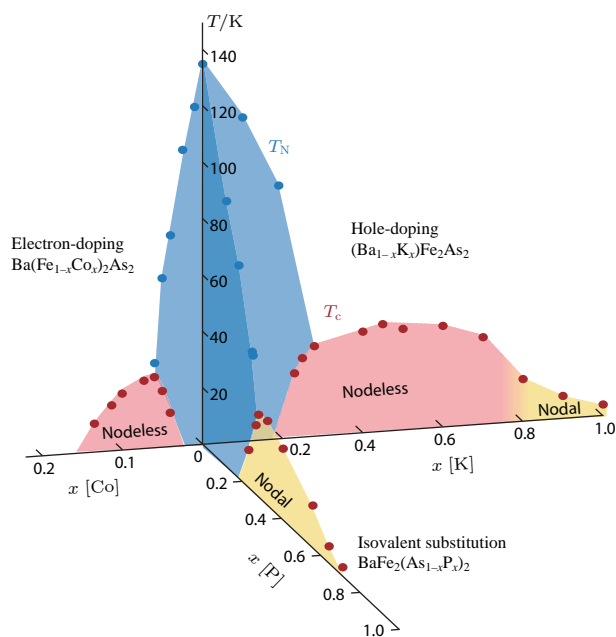


图6 BaFe_2As_2 三种不同的化学掺杂: 电子型 (Co 掺杂) 和空穴型 (K 掺杂) 和同化学价掺杂 (P 掺杂) [29]

Fig. 6. Phase diagram of BaFe_2As_2 with three different kinds of chemical doping [29].

3.3 母体及非超导态电子结构

铁基超导体的母体低温下通常为共线反铁磁的金属, 通过掺杂或者压力逐渐压制磁有序产生超

导, 磁与超导之间必然存在着重要的关系, 因此了解母体化合物中磁有序的本质和产生的起源, 成为理解铁基超导体机理中一个首先需要解决的问题.

122 系列是铁基超导体中研究较早、也是获得最多关注的体系, 例如 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 体系. 不掺杂的母体随着温度降低, 在 137 K (BaFe_2As_2 [30]) 和 205 K (SrFe_2As_2 [39]) 同时发生反铁磁相变和四方到正交的结构相变. 能带结构计算表明, 其费米面由布里渊区中心的空穴型费米面和顶点处的电子型费米面构成. 空穴型费米面与电子型费米面形状相近, 容易产生费米面嵌套行为. 一种观念认为这种费米面嵌套行为将诱发或者助力自旋密度波的形成, 并伴随着自旋密度波能隙的打开. 角分辨光电子能谱的电子结构测量, 能够获得其费米面的拓扑结构来验证费米面的嵌套效应以及观测是否存在自旋密度波能隙.

图 7 显示了对 SrFe_2As_2 最早的角分辨光电子能谱的电子结构测量结果 [40], 测量是在超导温度之上磁转变之下的磁有序态进行的. 结果显示围绕布里渊区中心 Γ 点, 有三个空穴型的费米面; 围绕布里渊区的顶点 M 点, 则显示了非常独特的电子结构, 除了电子型的费米口袋以外, 还有两个亮点的结构. 这是这种磁有序态下独特的费米拓扑结构, 第一次在电子结构的直接测量中被发现.

图 8 (a) 显示了 BaFe_2As_2 母体在磁有序态的费米面拓扑结构. 与磁有序态下的 SrFe_2As_2 非常类似: 围绕布里渊区中心 Γ 点, 有三个空穴型的费米面; 围绕布里渊区的顶点 M 点, 费米面由两个电子型的口袋和两个亮点的结构组成. 进一步, 温度升高至反铁磁转变温度之上后, 围绕 M 点的亮点结构消失, 只剩下一个小的电子型费米面, 如图 8 (c) 所示. 由此可见这个特殊的亮点结构是与磁有序或者结构相变密切相关的, 在 122 体系磁有序态下普遍存在.

“1111” 体系是最早被发现具有超过 40 K 的超导临界温度 [9], 而且目前仍然保持着铁基块材最高超导临界温度的纪录 (55 K [12]). 对其母体电子结构的研究, 对于理解高温超导起源具有重要意义. CeFeAsO 是“1111” 体系中重要成员, 母体在 145 K 表现出磁/结构相变. 图 9 显示了 CeFeAsO 的费米面结构 [42] 围绕布里渊区中心 Γ 点发现四个空穴型的费米面, M 点是一个小的电子型费米面被四个亮

点结构包围, 这个结果与能带计算明显不一致. 但是不同于铁基超导体的其他体系, CeFeAsO 表面解理后, 会出现表面自掺杂效应, 引起电子结构的重构, 这个结果导致看到的一些电子结构并不一定代表其母体的本征电子结构, 需要进一步的努力来理解和排除表面重构的影响.

对其他体系母体的电子结构研究在低温下也显示了类似的费米面拓扑结构. 图10显示了除BaFe₂As₂母体和“1111”体系CeFeAsO之外, “111”体系NaFeAs, FeSe/STO薄膜中的单层、双层以及多层样品等六种不同样品在不掺杂母体低温时的电子结构^[43]. 所有材料在布里渊区中心都

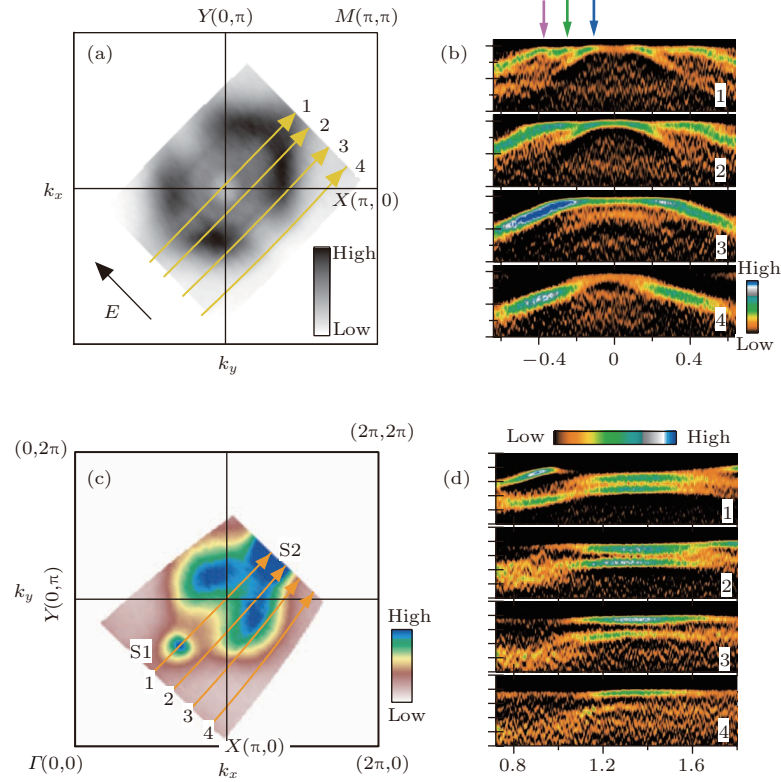


图7 SrFe₂As₂ 在磁有序态下的费米面和能带结构^[40] (a), (b) 围绕 Γ 点的费米面和能带结构; (c), (d) 围绕 M 点的费米面以及能带结构

Fig. 7. Fermi surface and band structure for SrFe₂As₂ in the magnetic order state around Γ (a), (b) and M (c), (d) points^[40].

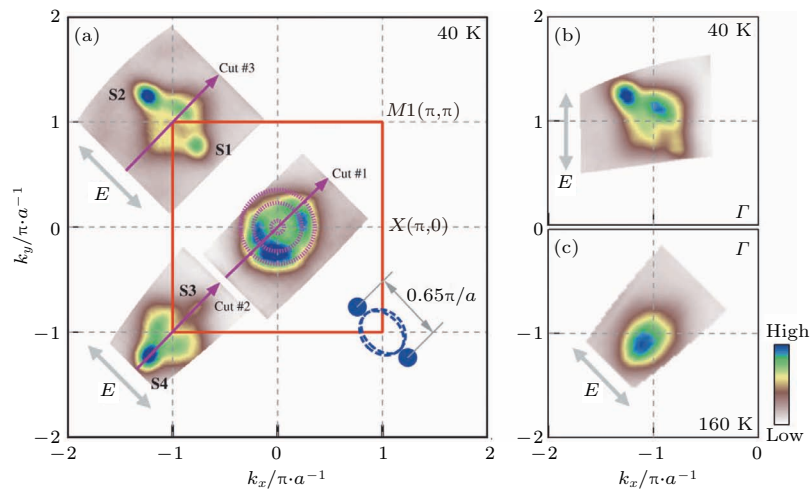


图8 BaFe₂As₂ 在磁有序态 (a), (b) 的费米面拓扑结构, 以及正常态围绕 M 点的费米面拓扑结构 (c), 图中箭头代表光源的不同极化方向^[41]

Fig. 8. Fermi surface of BaFe₂As₂ above and below the magnetic transition temperature. The arrows indicate the polarization of incident light^[41].

显示了能带的费米穿越行为, 尽管费米面形状和大小差别大, 但是与能带结构计算定性一致. 然而, 围绕布里渊区顶点 M 点, 所有样品都显示了非常相似的费米面拓扑结构, 即典型的亮点结构, 这是在早期的考虑结构相变或者磁相变的能带计算中所不具有的电子结构特征.

这种 M 点附近亮点结构费米面拓扑普遍存在, 其能带结构的本质, 对于理解铁基超导体的特性非常重要. 随着研究的深入, 在铁基超

导体中, 另一个重要的有序态——电子向列相序被发现. 在向列相态下, 电阻率等特性显示了强烈的各向异性, 即使是在结构转变温度之上, 材料还处于四方相的条件下. 在绝大多数铁基超导体的母体以及低掺杂区域中, 这种向列相序也总是伴随着结构相变或磁相变. 因此, 在理解铁基超导体母体电子结构时, 必须考虑向列相、磁有序和结构相变三者之间的关系及其对能带结构的影响.

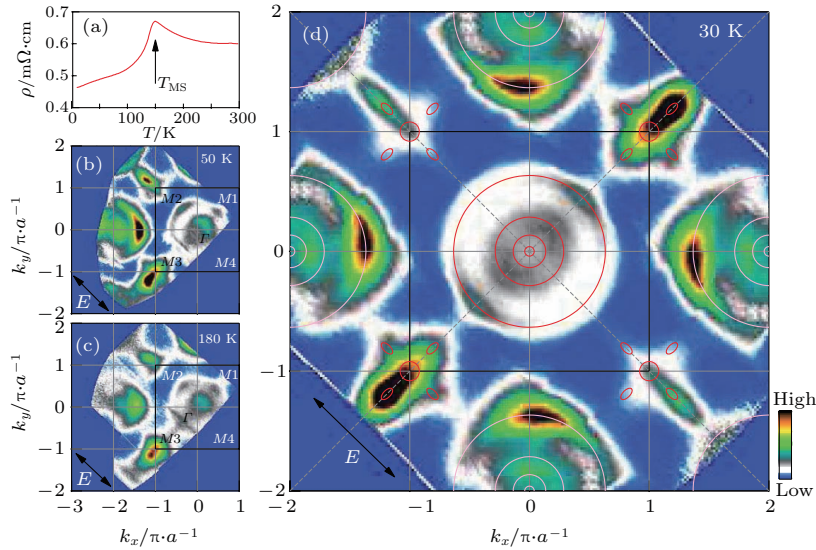


图9 CeFeAsO在不同温度下的费米面电子结构^[42]

Fig. 9. Fermi surface of CeFeAsO at different temperature^[42].

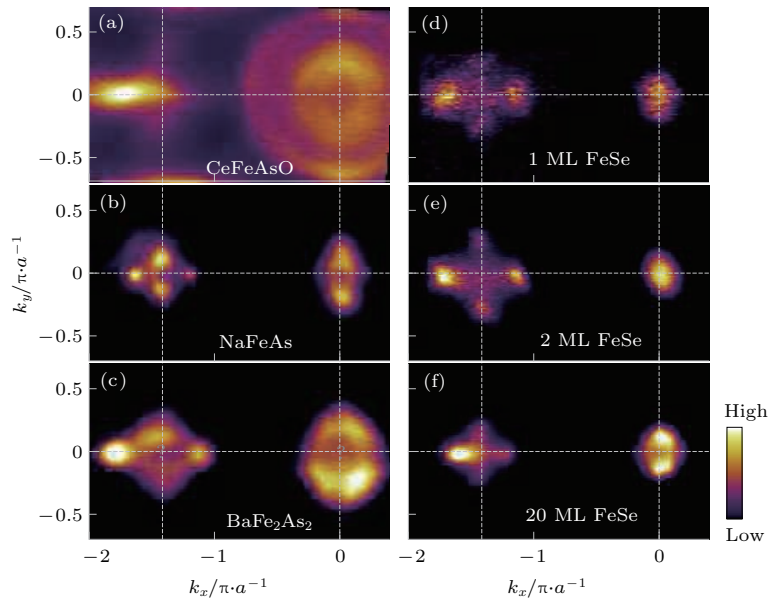


图10 CeFeAsO, NaFeAs, BaFe₂As₂, 1 ML FeSe, 2 ML FeSe 和 20 ML FeSe 母体或低掺杂时的电子结构费米面^[43]
 Fig. 10. Fermi surface mapping of parent compounds of iron based superconductors for CeFeAsO, NaFeAs, BaFe₂As₂, 1 ML FeSe/SrTiO₃, 2 ML FeSe/SrTiO₃ and 20 ML FeSe/SrTiO₃, respectively^[43].

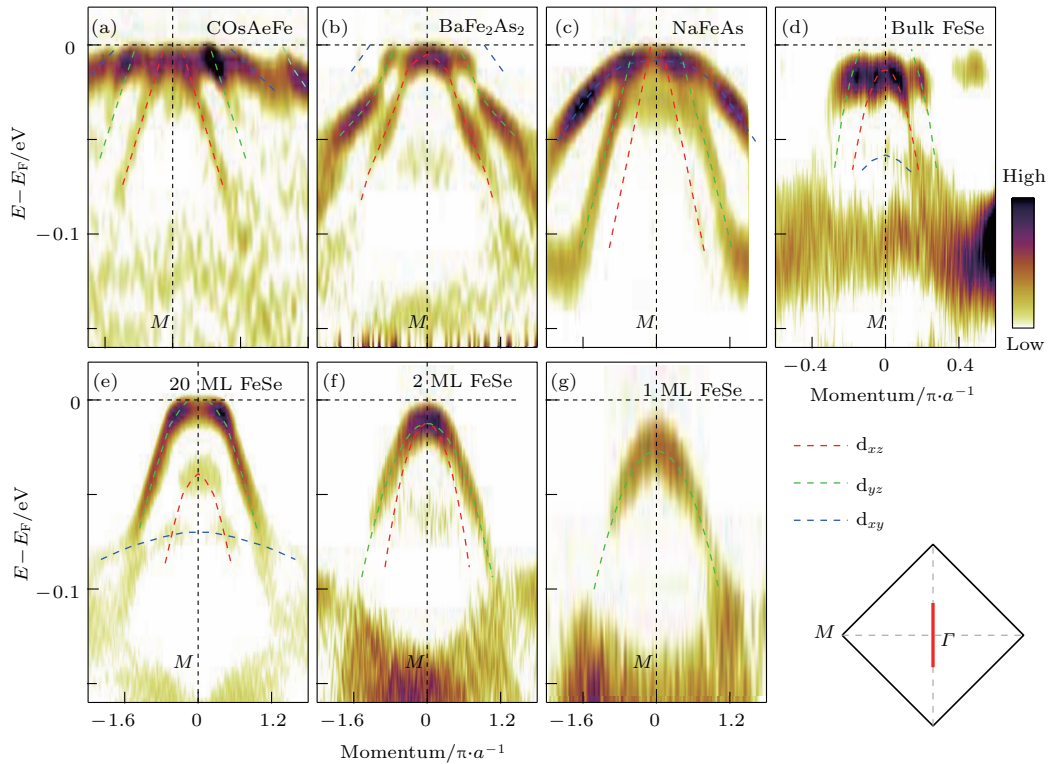


图 11 CeFeAsO, NaFeAs, BaFe₂As₂, 1 ML FeSe/STO, 2 ML FeSe/STO 和 20 ML FeSe/STO 母体或低掺杂时的 *M* 点高对称色散^[43]

Fig. 11. Band structures along high symmetry direction of parent compounds of iron based superconductors for CeFeAsO, NaFeAs, BaFe₂As₂, 1 ML FeSe/SrTiO₃, 2 ML FeSe/SrTiO₃ and 20 ML FeSe/SrTiO₃, respectively^[43].

为了进一步了解母体材料布里渊区顶点的拓扑结构, 图 11 显示了不同体系沿着 Γ — M 方向穿过 M 点的高对称方向的电子色散结构. 结果表明, 不同体系母体在 M 点的电子结构是非常相似的. 两个空穴型的能带被发现: 一个穿越费米能级, 是费米面拓扑结构中亮点结构形成的主要原因; 另一个位于费米能级之下 50—80 meV. 极化光电子能谱显示, 这两个能带分别来自于 d_{xz} 轨道和 d_{yz} 轨道. 随着温度的升高, 两个轨道之间的劈裂越来越小, 在向列相温度或者结构转变温度之上, 两个轨道融合在一起. 一般在四方结构下, 在 Γ — M 高对称方向上, d_{xz} 轨道和 d_{yz} 轨道是简并的, 当发生结构相变进入正交相后, d_{xz} 轨道和 d_{yz} 轨道不再简并, 发生劈裂, 如图 11 所示. 实际能带劈裂的大小为 50—60 meV, 远远大于该晶体结构各向异性引起的 10 meV 的劈裂. 图 12 显示了不同铁基超导体体系中 d_{yz} 与 d_{xz} 劈裂能量大小随温度的演化. 结果表明, 随着温度升高, 劈裂减小, 在向列相转变温度处消失, 而且低温下的 d_{yz} 与 d_{xz} 劈裂的大小与向列相温度大小表现出线性关系^[43]. 这个结果对

于理解向列相起源以及其与超导的关系提供了重要的信息.

铁基超导体随着温度降低, 进入向列相态, 导致能带劈裂, 引起能带结构重整, 从而在围绕 M 点区域产生亮点的特殊费米面拓扑结构. 但是对于该亮点的详细结构, 需要进一步的分析. 图 13 显示了 20 层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜围绕 M 点的详细费米面结构以及针对亮点的能带色散. 从图 13(a) 中可以看出, 在费米能级以下 45 meV 的等能面中, 围绕 M 点有四个小的圆形结构; 随着能量靠近费米能级, 在 15 meV 结合能处, 四个小圆形结构演变为四个亮点结构; 当超越费米能级在 +20 meV 处, 在对应亮点位置, 又一次演化为四个小圆形结构. 图 13(b) 显示了亮点附近的能带色散关系, 由此可以清晰地发现, 随着靠近亮点 (cut4 到 cut1), 能带色散逐渐显示出典型的狄拉克锥结构, 对应狄拉克点在费米能级以下 15 meV 左右.

亮点拓扑结构的详细解析, 对于理解向列相的起源提供了重要的信息, 对于甄别磁有序、构相变和轨道序等对能带的影响也具有重要意义.

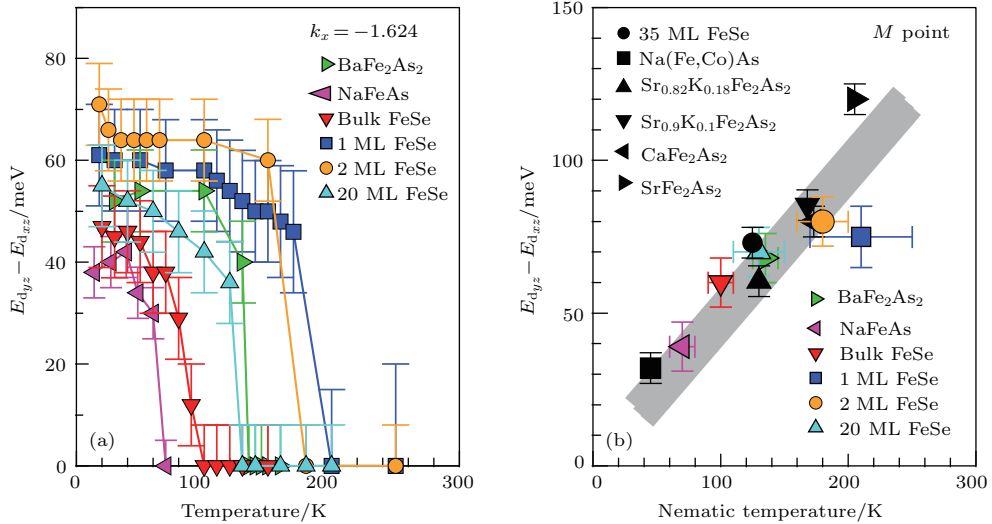


图 12 向列相导致的 d_{yz} 和 d_{xz} 轨道劈裂的能量大小与温度的关系, 以及不同体系向列相温度与劈裂大小的关系^[43]
 Fig. 12. Temperature dependence of band splitting between d_{yz} and d_{xz} orbitals, and the relation between the nematic phase transition temperature and band splitting size for some classes of iron based superconductors^[43].

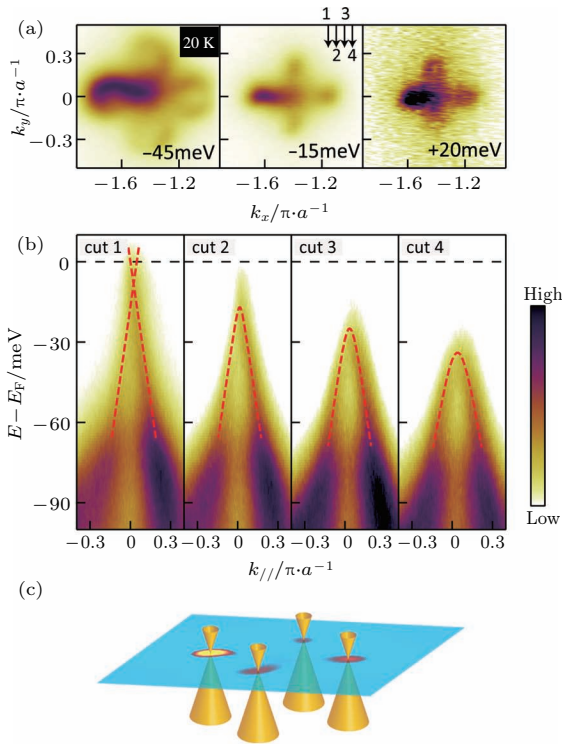


图 13 20 层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜围绕亮点结构的等能面 (a) 和能带色散 (b), (c) 为狄拉克锥示意图
 Fig. 13. Constant energy contours and band structures around strong spot points for the 20-layer FeSe/SrTiO₃ film.

3.4 铁基超导体的超导态电子结构和超导能隙

在超导体中, 超导能隙的大小和对称性与其超导机理密切相关. 在传统超导体中, 超导能隙为各

向同性的 s 波. 但在铜氧化物高温超导体中, 超导能隙则为各向异性的 d 波——能隙对称中存在着能隙极大点和能隙为零的节点. 铁基超导体能带计算以及实验证实其为多带超导体, 即多个轨道组成了多个费米口袋. 多个费米口袋的超导能隙的大小、对称性以及不同费米面能隙的对比, 成为铁基超导体发现以来亟待解决的问题.

图 14 显示了世界上最早报道的铁基超导体的多重费米面能隙结构——最佳掺杂 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 的费米面拓扑结构及其能隙结构^[44]. 围绕布里渊区中心是两个空穴型的费米面, 布里渊区顶点是一个小的电子型费米面, 被四个叶片形的结构包围. 这是最佳掺杂 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 超导态的费米面拓扑结构在国际上最早的准确描述, 这种费米面拓扑结构在后面的类似材料电子结构测量中被多次重复^[45-47]. 但是这种费米面结构与能带计算的结果相比, 在 M 点存在着较大的差异, 主要体现在四个叶片形的结构, 详细的能带结构测量显示它们来源于小的空穴型能带^[47].

依据清晰的费米面拓扑结构, 各个费米面的超导能隙的大小和对称性也被测量出来, 如图 14 所示. 结果显示, 围绕 Γ 点的两个空穴型的费米面均展现近各向同性的能隙对称性, 但是表现出了明显不同的超导能隙大小: 内部小的费米面显示了较大的能隙 (10—12 meV), 而外面大的费米面则显示了较小的能隙 (6—8 meV). 这种费米面依赖的能隙

大小及其对称性, 为理解铁基超导体的超导机理提供了关键信息, 显示了多轨道多能带特性在铁基超导体的重要作用. 后续在该材料中多次报道并重复了这种费米面依赖的能隙大小的行为 [45,48,49]. 但是应该注意到, 日本的一个研究组 [50] 利用 7 eV 的深紫外激光角分辨光电子能谱对同样是最佳掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的超导能隙测量中, 显示围绕 Γ 点有三个空穴型的费米面, 不仅能隙大小和对称性一样, 没有任何费米面依赖行为, 而且能隙大小为 3 meV, 远小于其他所有的测量结果, 也远小于基于 BCS 理论预测的对应 38 K 超导转变温度下的能隙大小. 超导能隙结果存在分歧, 需要进一步的实验来澄清.

$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 显示了铁基超导体体系中基本各向同性的超导能隙结构, 但是在许多材料中也报道了不一样的超导能隙对称性. 对于 (Ba,

K) Fe_2As_2 , 随着 K 掺杂浓度的进一步提高, 进入过掺杂区域, 直至 KFe_2As_2 , 超导一直存在, 但是热导 [51,52]、超导穿透深度测量 [53] 以及核磁共振等 [54] 都显示在 KFe_2As_2 存在有节点的超导能隙. 这个结果表明随着 K 掺杂的增加, 超导能隙结构发生了变化, 由无能隙节点发展为有能隙节点. 一些观点认为在过掺杂 (Ba,K) Fe_2As_2 以及 KFe_2As_2 中存在 d 波能隙对称性, 实验中也有能隙为零的费米面的相关报道 [55]. 同样是 BaFe_2As_2 体系, 在最佳掺杂 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$, 利用角分辨光电子能谱在其三维能隙结构中, 发现了能隙为零的费米面 [56]. 在 11 体系 FeSe 块材的能隙结构中, 能隙的二度对称性以及可能的能隙节点也被提出 [57]. 目前对于超导能隙节点的成因还存在着争论, 铁基超导体的能隙对称性还需要更多的实验来进一步确认.

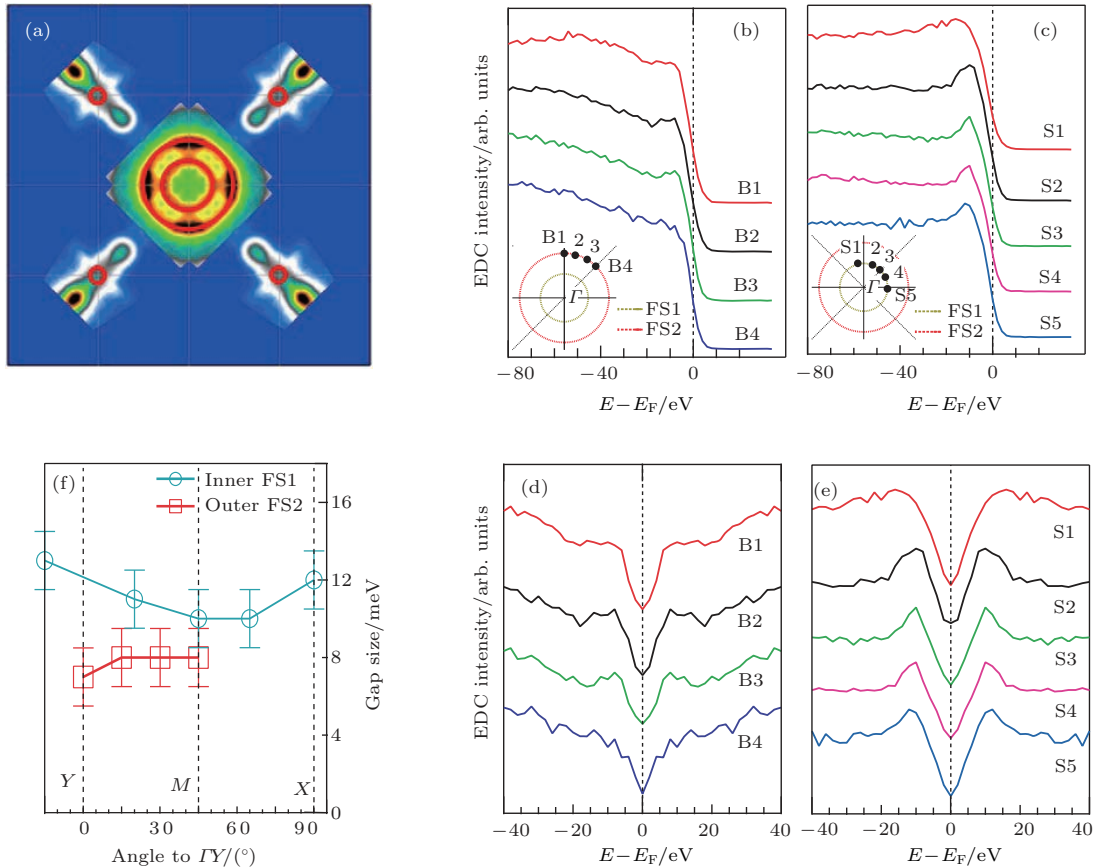


图 14 最佳掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的费米面以及动量依赖关系的能隙结构 [44] (a) 超导态下的费米面; (b), (d) 外层费米面上的 EDC 曲线以及对称后的结果; (c), (e) 外层费米面上的 EDC 曲线以及对称后的结果; (f) 内外层费米面能隙的动量依赖关系

Fig. 14. Fermi surface and momentum dependence of superconducting gap for optimally-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [44]: (a) Fermi surface in the superconducting state; (b) and (d) EDCs at the k_F of the outer Fermi surface and symmetrized results; (c), (e) EDCs at the k_F of the inner Fermi surface and symmetrized results; (f) momentum dependent superconducting gaps for the inner and outer Fermi surfaces.

3.5 $A\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 费米面结构和超导电性

2010年, 铁基超导体 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{Rb}$ 等) 的发现 [58–61], 掀起了当时铁基超导体研究的一个新的热潮, 因为它对人们在研究其他铁基超导体系列中形成的一些重要观念提出了挑战. 在此之前, 其他铁基超导体在布里渊区中心 Γ 点普遍存在着空穴型费米面. 电子在这些 Γ 点附近的空穴型费米面与 M 点附近的电子型费米面之间的散射, 在当时被广泛认为是铁基超导体中形成 $s\pm$ 超导配对的原因. $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的发现对这一观点提出了强烈的质疑. 这是因为, 尽管它的超导转变温度达 30 K 以上, 能带测量却表明在布里渊区中心不再具有空穴型费米面, 所以也就不存在电子在空穴型费米面与电子型费米面之间的散射. 对这类新的铁基超导体的电子结构和超导能隙的研究, 无疑对完整理解铁基超导体的超导机理提供了重要的信息.

图 15 显示了超导临界温度为 32 K 的 $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ 超导体的角分辨光电子谱研究结果 [62,63], 这是该材料关于超导电子结构最早也是较详尽的测量. 结果显示, 围绕布里渊区中心 Γ 点由两个费米面组成, 顶点 M 点由一个费米面组

成(通常认为是两个接近简并的电子型费米面). Γ 点的能带结构证实, Γ 点不存在空穴型费米面, 取而代之的是两个电子型费米面, 这不同于能带理论预测以及部分实验测量得到的没有或只有一个费米面的情形, 为完整认识 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的电子结构提供了重要的实验依据. 进一步的实验结果表明, 在 $\text{K}_{0.68}\text{Fe}_{1.79}\text{Se}_2$ 和 $\text{Tl}_{0.45}\text{K}_{0.34}\text{Fe}_{1.84}\text{Se}_2$ 超导体等相关材料中也发现了具有类似的费米面拓扑结构 [64–66]. 这些结果基本确立了 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 普适的费米面拓扑结构.

进一步的超导能隙测量表明, $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系中围绕 Γ 点的外层电子型费米面及围绕 M 点的电子型费米面都无能隙节点存在, 具有接近各向同性的超导能隙, 表明超导配对对称性倾向于 s 波, 如图 16 所示. 这进一步建立了 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 系列超导体具有无节点各向同性超导能隙的一个普适的图像.

$A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 系列具有较高的超导临界温度, 但是围绕 Γ 点却缺少空穴型费米面, 基于 Γ 点空穴型费米面与 M 点电子型费米面散射作为电子配对原因在这类材料中显然是不满足的. 另外一种基于电子型费米面之间的散射机理作为电子配对的理论被提出来, 但是该散射机理指出 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中

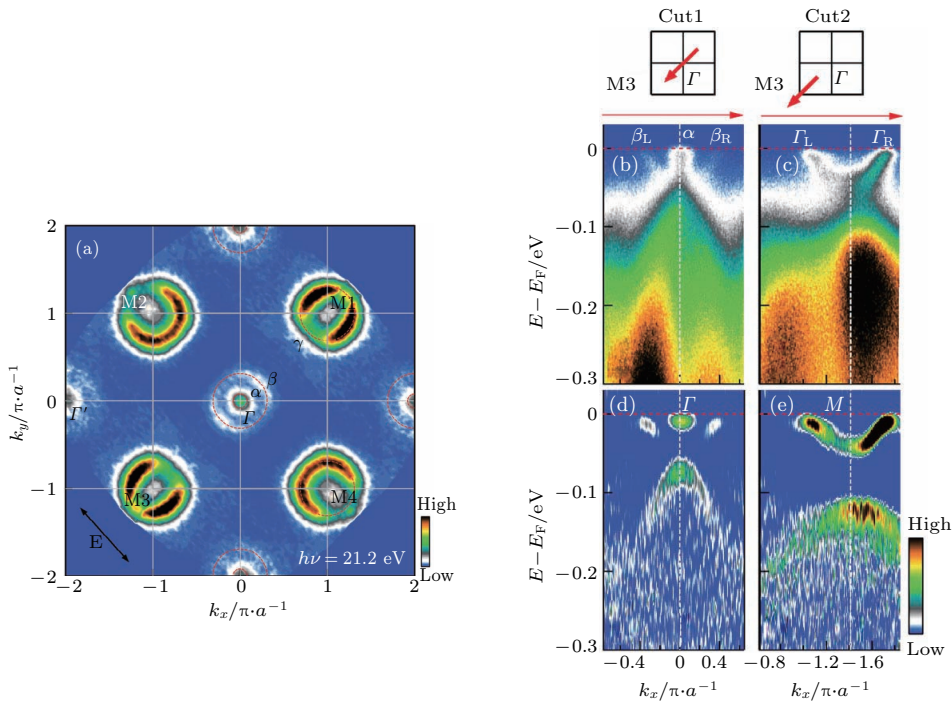


图 15 $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ 的费米面拓扑结构和能带结构 [62]

Fig. 15. Fermi surface and band structure along high symmetry directions for $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ [62].

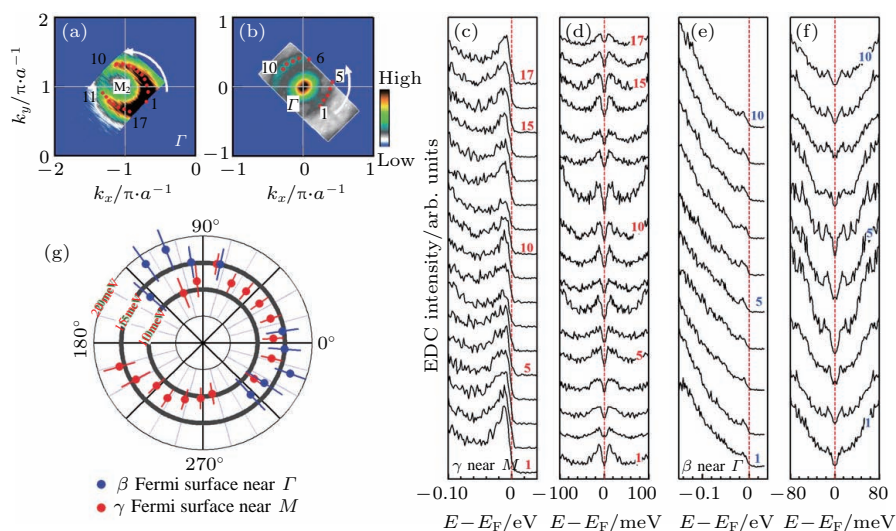


图 16 $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ 超导能隙的动量依赖关系^[62] (a), (b) 围绕 M 点和 Γ 点的费米面; (c), (d) 围绕 M 点的费米面上的 k_F EDC 曲线和对称后的结果; (e), (f) 围绕 Γ 点外层的费米面上的 k_F EDC 曲线和对称后的结果; (g) 两个费米面的动量依赖的超导能隙对称性

Fig. 16. Superconducting gap and its momentum dependence of $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ ^[62]: (a) and (b) Fermi surface in the superconducting state around M and Γ points; (c) and (d) EDCs at the k_F on the Fermi surface around M point and symmetrized results; (e) and (f) EDCs at the k_F on the Fermi surface around Γ point and symmetrized results; (g) momentum dependent superconducting gaps for both Fermi surfaces.

超导能隙应该满足 d 波配对^[67-70]. 这意味着 M 点的两个电子型费米面具有不同的相位, 它们交叠的部分应该出现能隙节点, 这显然也与实验结果不相符. 尤其是围绕 Γ 点的外层电子型费米面也没有表现出能隙节点的迹象, 对 d 波配对的可能性提出了挑战. $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中独特的费米面结构和能隙对称性, 对理解铁基超导机理提出了新的约束, 为铁基高温超导体机理的研究指出了一个新的方向.

3.6 FeSe/SrTiO₃ 薄膜电子结构和超导电性

超导研究中, 寻找新的具有更高超导转变温度的超导材料和理解高温超导电性的产生机理是当今超导研究的两个重要方向. 铁基超导块材中, 目前最高超导温度达到 55 K^[12]. 但在铁基薄膜材料的研究中, 也发现了高的超导临界温度, 例如 FeSe 薄膜, 它甚至打破了块材的最高临界温度的纪录^[71]. FeSe 薄膜最早通过 MBE 生长在石墨烯上^[72], 低温扫描隧道谱 (STS) 测量显示了较厚薄膜具有 8 K 的超导转变温度、2.2 meV 的超导能隙大小以及两度能隙对称性, 超导临界温度与块材 FeSe 的一致. 但是随着薄膜厚度的降低, 其超导临界温度也在降低, 直至单层时超导消失^[72], 这与常

规超导体例如 Pb 膜的表现非常相似^[73]. 但是在替换衬底为 SrTiO₃ 后, 大面积单层单晶 FeSe 薄膜被生长出来, STS 测量观测到了约 20 meV 的超导能隙 (图 17)^[74]. 对比石墨烯上超导温度 8 K 薄膜 2.2 meV 的超导能隙, 20 meV 的超导能隙意味着存在突破液氮温度 (77 K) 的超导转变温度的可能. 该结果一方面可能打破铁基超导体最高超导温度 55 K 的纪录, 另一方面, 因为该超导温度远高于块材 FeSe 常压下的超导转变温度 ~ 8 K 和高压下能达到的 $T_c \sim 36.7$ K, 该结果非常出人意料. 到底是什么原因使得 SrTiO₃ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜显示出如此奇异的超导特性? 这一问题的研究, 对理解铁基超导体的超导机理以及对研究如何提高材料的超导转变温度, 都有着重要的意义.

本节将对利用角分辨光电子能谱对单层和双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的电子结构和超导电性的研究进行介绍. 主要包括: 单层超导 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的能带结构和超导电性; 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的电子结构相图; 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中的绝缘体-超导体转变; 单层和双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜电子结构和超导电性差异等, 在文献^[75]中也有相关介绍.

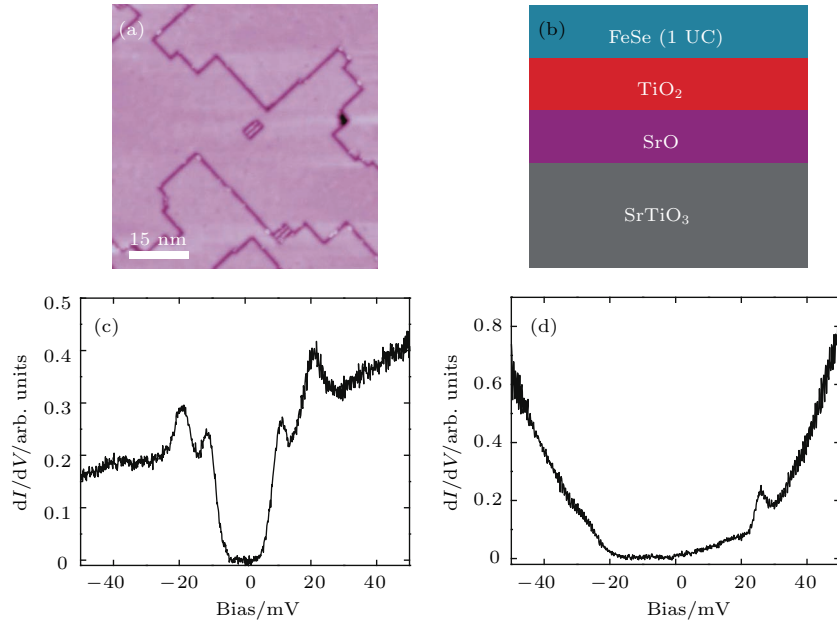


图 17 SrTiO₃ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜 [74] (a) 单层薄膜的形貌; (b) 单层 FeSe/STO 的结构示意图; (c), (d) 单层和双层薄膜 STS 曲线图
 Fig. 17. STM topography (a), (b) and STS curves (c), (d) for single-layer and double-layer FeSe film grown on SrTiO₃ substrate [74].

3.6.1 单层超导 FeSe/SrTiO₃ 薄膜能带结构和超导电性

由于 SrTiO₃ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜具有高临界温度, 获取其电子结构对理解其超导电性至

关重要. 首先利用高分辨角分辨光电子能谱实验手段首先对其电子结构开展了研究. 图 18 显示了对其研究最早的能带结构和能隙对称性结果 [76]. 图 18 (a) 显示了单层超导 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的费米

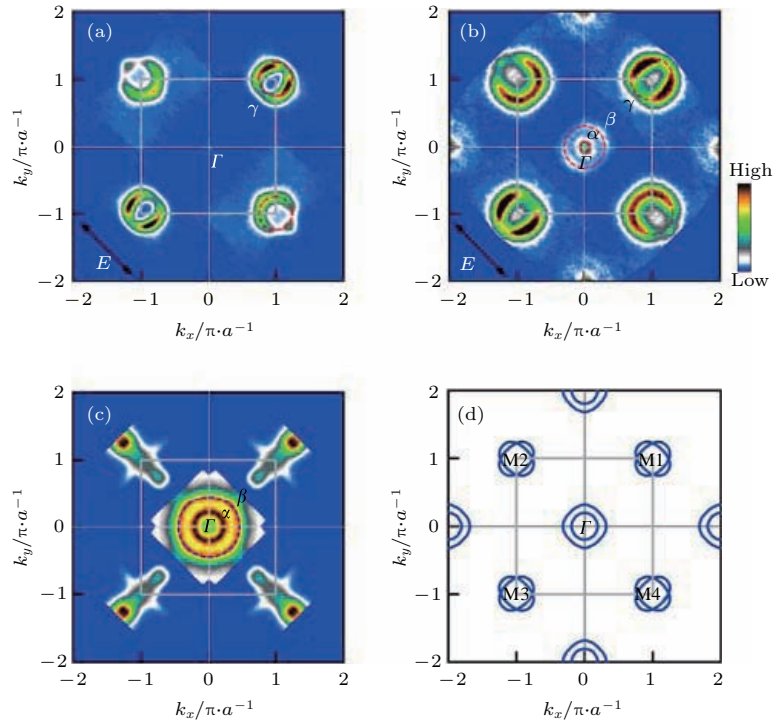


图 18 单层超导 FeSe/STO 薄膜的费米面 (a), 作为比较, 图中也显示了 (Ba, K)Fe₂As₂ 超导体 (c), A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体 (b) 及能带计算得到的块材 FeSe 的费米面 (d) [76]
 Fig. 18. (a) Fermi surface of superconducting single-layer FeSe/SrTiO₃ film; for comparison, Fermi surface of optimally-doped (Ba, K)Fe₂As₂ (c), A_xFe_{2-y}Se₂ (b) and (d) calculated Fermi surface of bulk FeSe are shown [76].

面, 同时对比显示了测量的 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, 最佳掺杂 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 以及 FeSe 块材的能带计算的费米面. 结果显示, 单层 FeSe 薄膜的电子结构和已有的其他铁基超导体显著不同, 与 FeSe 能带计算的结果也不相同, 具有非常简单的费米面(图 18). 在布里渊区中心 Γ 点没有任何能带穿越费米能, 只在布里渊区的顶点 M 点存在电子型的费米面. 低温电子结构测量显示, M 点附近费米面上有超导能隙打开. 通过测量能隙随温度的变化, 发现在 55 K 左右

能隙关闭, 表明该样品的超导转变温度在 55 K 附近(图 19). 对超导能隙随动量变化关系的测量, 表明能隙基本为近各向同性(~ 15 meV)(图 19). 由于这是一个理想的二维体系, 由此可以直接判定该体系中没有能隙节点的存在. 55 K 的超导临界温度被证实, 这是令人惊奇的, 这个温度达到了目前铁基块材的最高临界温度^[12], 而且发生在结构如此简单的单层 FeSe 薄膜中, 这项结果迅速引起了国内外的关注, 掀起了 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜的研究热潮.

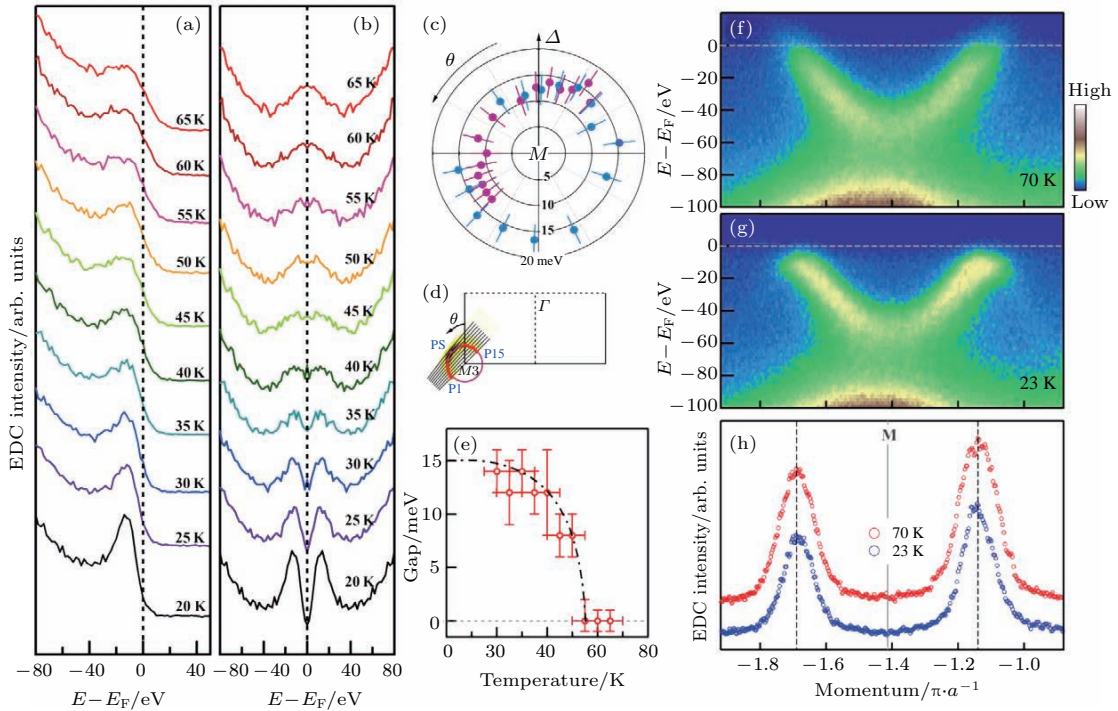


图 19 单层 FeSe 薄膜在 M 点费米面上的能隙随温度的变化和 M 点费米面上的能隙随动量的变化^[76] (a), (b) 温度依赖的 EDC 以及对称后的结果, 获取的定量结果显示在 (e) 中; (c) 围绕 M 点的能隙的动量依赖关系; (f), (g) 分别显示了正常态和超导态下的能谱结果; (h) 显示了 E_F 处的超导温度上下 MDC 曲线

Fig. 19. Temperature dependence and momentum dependence of superconducting gap of single-layer $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ film^[76]: (a) and (b) Temperature dependent EDCs and symmetrized results; the quantitative results are shown in (e); (c) momentum dependent gap symmetry around M point; (f) and (g) show the image spectral in the normal state and in the superconducting, respectively; (h) shows the MDC curves at E_F energy in the normal and superconducting states.

单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 具有如此简单的费米面, 却同时具有如此高的超导温度, 这对理解铁基超导体的超导机理提供了重要的信息. 一方面, 在这种理想的二维体系中观察到超导, 说明三维的层间耦合对铁基高温超导电性的产生没有明显作用. 另一方面, 在已有的几类铁基超导体中, 布里渊区中心 Γ 点附近普遍存在几个空穴型的能带和费米面, 而且这些费米面被认为和超导电性的产生密切相关. 结合之前对 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体的研究, 单层 FeSe 的结果进一步表明, Γ 点附近的空穴型费米面的存在,

对铁基超导体超导电性的产生不是必要条件, 而 M 点附近的电子型费米面则非常重要. 这些信息一方面抓住了铁基超导产生的关键因素, 另一方面有利于简化理论上的分析和处理.

3.6.2 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜电子相图

单层 FeSe/STO 薄膜具有铁基超导体中最简单的晶体结构, 但是却具有如此高的超导临界温度, 这将是研究超导机理的理想原型体系. 单层 FeSe 薄膜电子结构的研究对理解超导机理和进一步提高超导转变温度, 无疑具有重要的意义.

在铜氧化物高温超导体和铁基超导体中, 超导往往都是通过对反铁磁的母体掺杂引入载流子, 进而压制反铁磁态实现的, 而且超导转变温度可以通过调节载流子的浓度得到优化. 对单层 FeSe 超导体很自然的问题是: 是否同样存在反铁磁到超导的转变? 超导转变温度是否可以通过优化而进一步提高?

对低温条件下生长的 FeSe/SrTiO₃ 薄膜, 采用在不同的温度下真空原位退火的方法, 可以有效地逐步改变单层 FeSe/SrTiO₃ 样品中的载流子浓度, 同时采用角分辨光电子能谱对样品的能带结构和

超导能隙进行跟踪测量^[71]. 结果显示, 无论从费米面拓扑结构还是能带结构(图 20) 的演变都可以看出, 随着退火过程中载流子浓度的变化, 有两个竞争相存在. 在退火初期载流子浓度比较低时, 单层 FeSe/SrTiO₃ 样品上表现出的电子结构与典型铁基超导体 BaFe₂As₂ 母体在反铁磁态时的电子结构类似, 表明这时样品的基态很可能在低温下为反铁磁相(N相). 当载流子浓度进一步增加时, 另一个相(S相)开始出现, 它具有和N相显著不同的电子结构. 随着进一步退火, N相减少, S相增加, 最终样品中只包含S相. 同时, S相的载流子浓度在

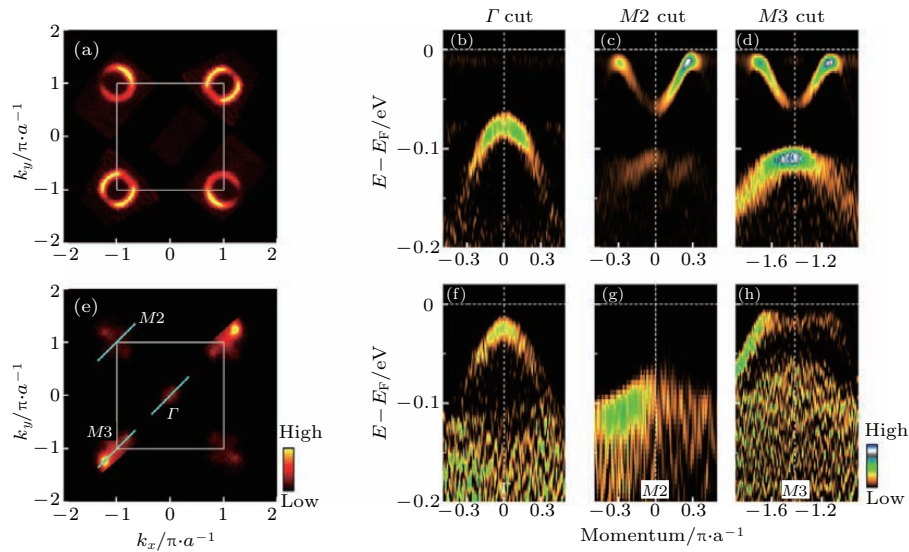


图 20 FeSe/SrTiO₃ 单层膜的费米面和高对称方向的能带结构

Fig. 20. Fermi surface and band structures along high symmetry direction of single-layer FeSe /SrTiO₃ film for two different phases.

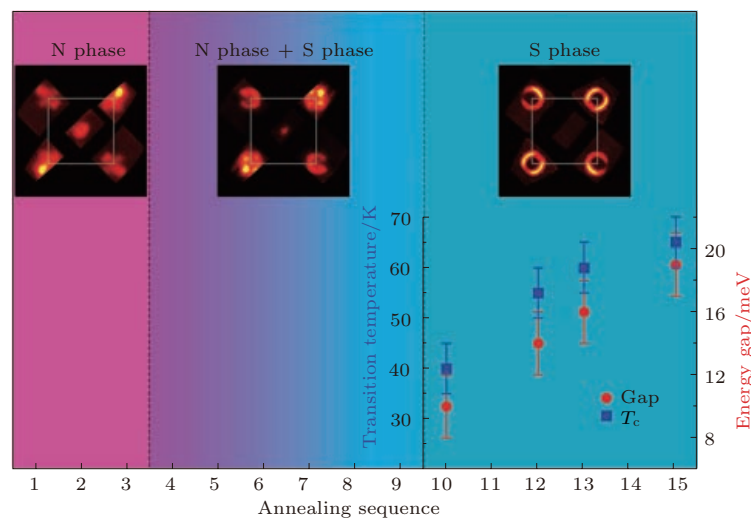


图 21 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的相图

Fig. 21. Phase diagram of single-layer FeSe/SrTiO₃ film under vacuum annealing.

逐渐增加,并伴随着超导能隙增加,以及由超导能隙确定的超导转变温度的逐渐增加,最高可以达到 65 K,该结果在后续的 ARPES 中得到了进一步的证实^[77,78].该超导转变温度超过了目前块材铁基超导体中 55 K 的最高纪录.在 STM 的研究中也发现了类似的演化行为^[79],进一步证实了通过真空退火可以有效调制单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中的载流子浓度,诱导超导出现.关于单层 FeSe/SrTiO₃ 最高转变温度,在原位电阻测量有报道称观察到了 109 K 的超导转变温度迹象^[80],预示了可能更高转变温度存在,尽管这个结果还需要进一步证实.

单层 FeSe/STO 薄膜随着退火条件下载流子浓度的变化,整个过程可以分为三个阶段,总结如图 21 所示.初始阶段的 N 相,最后阶段的超导相 S 相,以及中间的 N+S 混合相. N 相与 S 相无论在费米面还是能带上都显示了完全不同的结构,暗示了两个相之间的竞争关系. S 相载流子浓度达到一定大小后,超导出现,临界温度逐步提高.该电子相图为铁基超导体的机理研究提供了重要的信息.在二维体系的单层薄膜中实现两个竞争相之间的大

范围调控,不仅为研究高温超导现象,也为其他特殊量子效应及界面效应等问题的研究提供了很好的平台.

3.6.3 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中的绝缘体-超导体转变

以上结果表明,单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中,超导在 S 相出现.进一步真空下原位退火,可以实现对 S 相载流子浓度的调控,而且载流子的调控和电子结构的清晰测量,为研究超导如何在 S 相中产生创造了一个好的机会.

图 22 显示了 S 相在布里渊区顶点 M 点沿 Γ -M 高对称方向的能带以及 k_F 处的 EDC 随着载流子浓度的变化^[81].首先,在载流子浓度较低时, S 相的电子态密度在费米能级附近几乎没有谱重,对应了一个绝缘体的行为.随着载流子浓度的增加,费米能级附近的谱重逐渐增强,对应的 k_F 处的 EDC 在费米能附近也显示了越来越强的谱重.其次,对能隙的测量发现,在低载流子浓度时, S 相的费米面上有能隙打开.该能隙随着载流子浓度增加而减小,当载流子浓度达到 0.089 e/Fe 时减小到零.

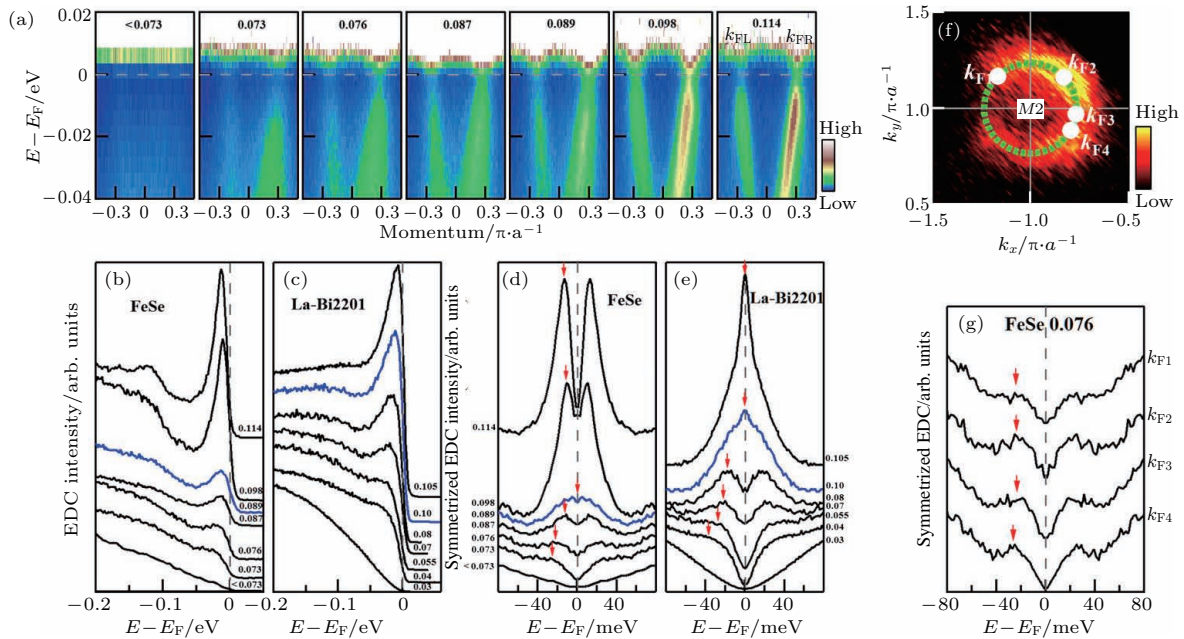


图 22 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中的 S 相光电子能谱谱线和能隙随载流子浓度的演变,及其与 La-Bi2201 的比较 (a) 不同载流子浓度下扣除对应温度的狄拉克费米分布的光电子谱; (b), (c) 单层 FeSe 薄膜和 La-Bi2201 不同掺杂浓度下的 EDC 曲线对比; (d), (e) 对称后的结果对比; (f), (g) 显示了 0.076 电子/Fe 的单层薄膜的费米面以及对称的 EDCs

Fig. 22. Doping evolution of the photoemission spectra and the energy gap of the S phase in the single-layer FeSe/SrTiO₃ film and its comparison with that in La-Bi2201 system: (a) Photoemission spectra, divided by Fermi Dirac distribution, at different carrier concentration; (b), (c) EDC comparison between single layer FeSe film and La-Bi2201 at different carrier concentration; (d), (e) the symmetrized EDC results; (e), (g) show the Fermi surface and symmetrized EDCs of single layer FeSe film at 0.076 e/Fe carrier concentration.

在载流子浓度进一步增加时, S相费米面上又有新的能隙打开, 且其大小随载流子浓度增加而增大. 详细的温度变化测量显示, 低掺杂浓度的能隙随着温度升高, 没有关闭的趋势, 对应的是绝缘能隙; 而高载流子浓度的能隙随着温度升高逐渐减少并关闭, 对应了超导能隙. 因此, 可以构建一个S相随温度和载流子浓度变化的电子相图. 在载流子浓度为 ~ 0.089 e/Fe时, 存在绝缘体-超导体的转变(图 23). 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜S相中发现的绝缘体-超导体转变, 在能带结构、光电子能谱谱线和能隙以及电子相图等多方面, 与铜氧化物

La-Bi2201中观察到的绝缘体-超导体转变有许多相似之处 [82]. 该结果建立了铁基超导体与铜氧化物超导体的一些紧密联系.

在单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中观察到绝缘体-超导体转变, 与其二维特性及衬底对电子关联的加强相关, 表明了电子关联在铁基超导研究中的重要性. 另外, 我们注意到, 在S相真空退火能达到的最大的载流子浓度对应了最高的超导临界温度, 如果找到更好的方法, 进一步增加载流子, 可能进一步提高 T_c .

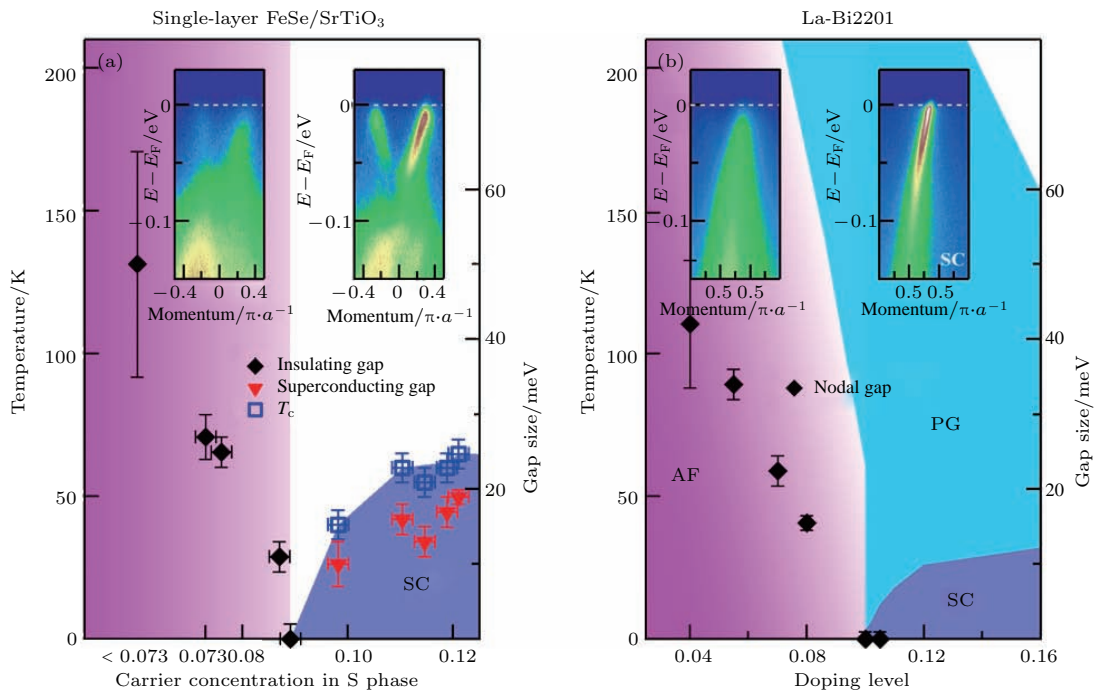


图 23 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜 S 相 (a) 与 La-Bi2201 (b) 的电子相图的比较

Fig. 23. (a) Schematic phase diagram of the S phase in the single-layer FeSe/SrTiO₃ film and (b) its comparison with that of La-Bi2201.

3.6.4 单层和双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜电子结构和超导电性差异

在对 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的 STS 研究中还发现: 对于同一块 FeSe 薄膜样品, 单层 FeSe 薄膜区域已经进入超导态, 而双层 FeSe 薄膜区域却表现出绝缘(或者半导体)的行为(如图 17) [74]. 一个 FeSe 层之差能导致单层 FeSe 和双层 FeSe 薄膜在电学性质上表现出如此巨大的差异, 这一结果是很令人意外的. 那么, 单层 FeSe 薄膜和双层 FeSe 薄膜究竟为什么会表现得如此不同? 对这一问题的研究, 对于理解 FeSe 薄膜的掺杂机理以及超导起源有着

重要意义.

利用角分辨光电子能谱, 对单层和双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的电子结构随真空退火的演变进行了详细的比较研究 [83]. 结果表明, 在相同的退火条件下, 当单层 FeSe 薄膜由起始的 N 相完全转变为 S 相并进入超导态时, 双层 FeSe 薄膜仍然处于绝缘的 N 相. 这一结果与之前的扫描隧道谱观察到的结果一致. 对双层 FeSe 薄膜提高温度进一步进行系统的真空退火测量, 研究双层 FeSe 薄膜是否像单层 FeSe 薄膜一样, 可以经历从 N 相到 S 相的转变并产生超导. 结果表明, 双层 FeSe 薄膜在经过长时间的真空退火后, 表现出从起始的 N 相向

S 相转变的迹象 (图 24), 并且观察到了与单层薄膜类似的绝缘能隙的行为. 进一步的真空退火和电子结构测量显示, 在 S 相并没有观察到超导能隙出现的迹象, 一直到退火至样品分解. 这个结果表明, 双层 FeSe 薄膜可以通过真空退火实现从 N 相到 S 相的转变, 但是相对于单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜, 这个电子掺杂的过程更加困难.

这项工作首先对 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中电子掺杂的起源提供了重要信息, 表明在真空退火过程中, 衬底 SrTiO₃ 所产生的电子电荷转移, 对 FeSe 薄膜电子掺杂和超导电性产生起主导作用. 其次, 基于该载流子产生机理, 可以理解单层和双层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜电子结构和电学性质显著不同的根源. 在相同的真空处理条件下, 由 SrTiO₃

表面产生的载流子 (电子) 总量相同. 对单层 FeSe 薄膜而言, 所有的电子都可以转移给这一个 FeSe 层, 但对双层 FeSe 薄膜, 同样的载流子则要在两个 FeSe 层之间分配, 从而导致对其中单个 FeSe 层掺杂效率显著降低, 从而难以实现从 N 相到 S 相的转变和超导电性的产生. 这项工作也对采取其他合适的手段来掺杂双层或多层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜, 探索更高超导转变温度提供了重要的启示.

两层和两层以上的多层 FeSe 薄膜展现了非常相似的物理性质和电子结构 [77], 在真空退火的条件下, 对体系的载流子增加非常有限, 以至于很难出现超导. 但是通过表面碱金属沉积的方法, 可以进一步实现载流子的增加, 促使系统首先发生 N 相到超导相的转变, 并最终诱发超导 [84].

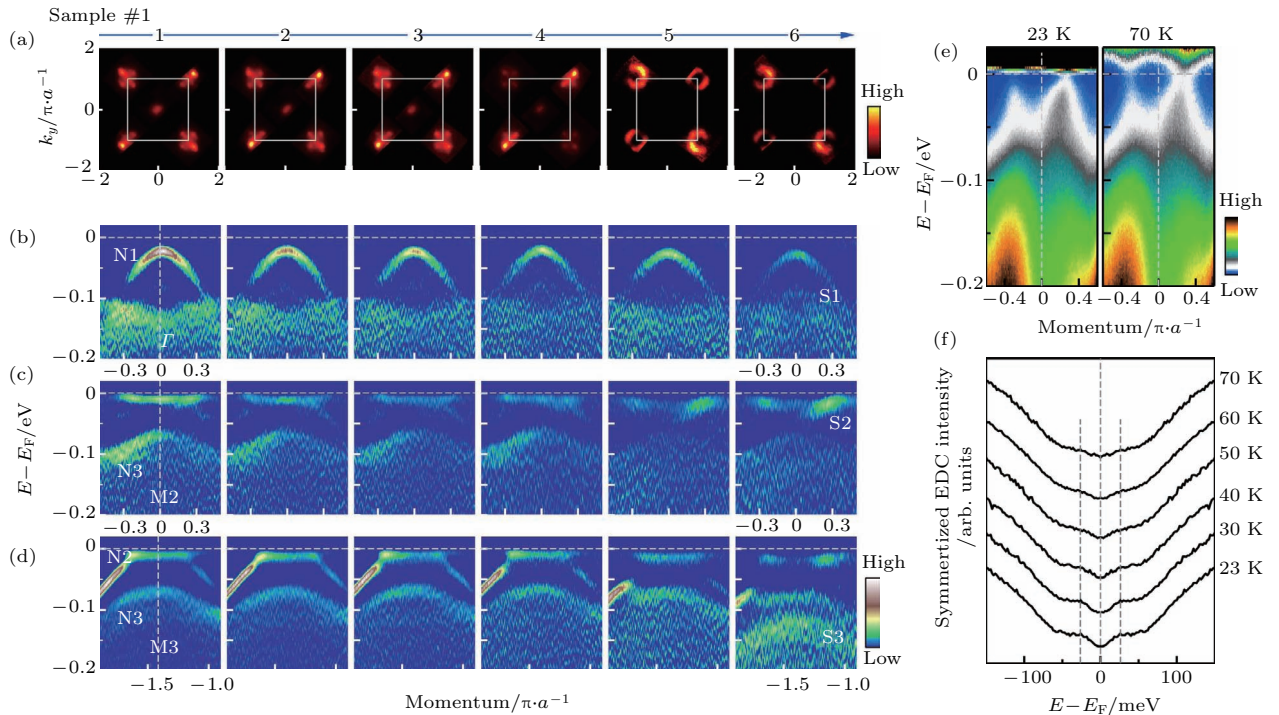


图 24 双层 FeSe 薄膜在固定退火温度 350 °C 不断延长退火时间的条件下, 费米面 (a) 和沿着三个高对称方向的能带结构随退火时间的演变 (b), (c), (d); (e) 显示了最后一次退火后在低温 23 K 和高温 70 K 的光电子谱图; (f) 显示了 k_F 处对称 EDC 随着温度的演化行为 [83]

Fig. 24. Fermi surface (a) and image spectrals along three high symmetry directions (b), (c), (d) in Brillouin zone for double-layer FeSe/SrTiO₃ film annealed at 350 °C for different times; (e) shows the photoemission spectra at 23 K and 70 K for that last annealing time in (a), respectively; (f) shows the symmetrized EDCs at k_F in (e) at different temperatures [83].

3.7 (Li,Fe)OHFeSe 与单层 FeSe 薄膜共同电子结构起源

铁基超导体作为继铜氧化物超导体之后的第二类高温超导体, 其超导机理是凝聚态物理研究的重要课题. 绝大多数铁基超导体具有位于布里

渊区中心的空穴型费米面和位于布里渊区顶角的电子型费米面. 当时一种比较流行的观点 (费米面“嵌套”) 认为, 电子在电子型与空穴型费米面之间的散射, 是铁基超导体中电子配对和超导电性产生的主要原因. 在 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体中, 无论是围绕布里渊区中心 Γ 点还是顶点 M 点, 费米面完全由

电子型口袋组成^[62,63]; 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中展现了 65 K 的超导转变迹象, 却具有简单、独特的电子结构: 不存在布里渊区中心的空穴型费米面, 只具有布里渊区顶角处的电子型费米面^[71,76]. 这些结果对铁基超导体超导机理的费米面嵌套理论提出了严重挑战. 但是, 单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体这两类材料中涉及界面效应和相分离等的复杂性, 使得一些人认为它们有可能具有区别于绝大多数块材铁基超导体的特殊超导机理, 进而质疑它们是否构成排除费米面嵌套理论的充分证据.

(Li,Fe)OHFeSe 作为 FeSe 插层超导体, 是完全的体材料, 除了具有较高的超导临界温度 (42 K)^[85] 外, 不仅不会有 FeSe 薄膜中的衬底导致的界面效应存在, 而且也没有在 A_xFe_{2-y}Se₂ 中可能存在的相分离的情况, 成为研究这一问题的理想材料.

如图 25 (a)—(c) 所示, (Li,Fe)OHFeSe、单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 尽管相邻 FeSe 层间距离不同, 但是 (Li,Fe)OHFeSe 超导体的电子结构与单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体非常相似 (如图 25 (d)—(f)): 围

绕布里渊区中心 Γ 点没有空穴型的费米面, 而在布里渊区的顶角 M 点存在电子型的费米面. 进一步的对比表明, 三者的能带结构也显示出惊人的相似性 (图 26). (Li,Fe)OHFeSe 的超导能隙表现为近各向同性, 不存在能隙为零的节点, 这也与单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体的超导能隙特征类似.

(Li,Fe)OHFeSe 超导体与单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体具有相同的导电层 FeSe 层, 而且表现出相似的电子结构及超导能隙结构, 预示了它们可能具有共同的超导机理, 这为理解单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜的高温超导电性的产生及界面效应提供了重要信息. 与单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 A_xFe_{2-y}Se₂ 超导体不同的是, (Li,Fe)OHFeSe 超导体为单一纯相的体材料, 并且具有相当高的超导温度 (~ 42 K), 这与绝大多数块材铁基超导体的直接比较提供了可能. 在 (Li,Fe)OHFeSe 超导体中观察到仅有电子型费米面存在这样独特的电子结构, 可以排除以空穴型费米面与电子型费米面之间的电子散射作为铁基超导体中超导电子配对起源 (费米面嵌套理论) 的必

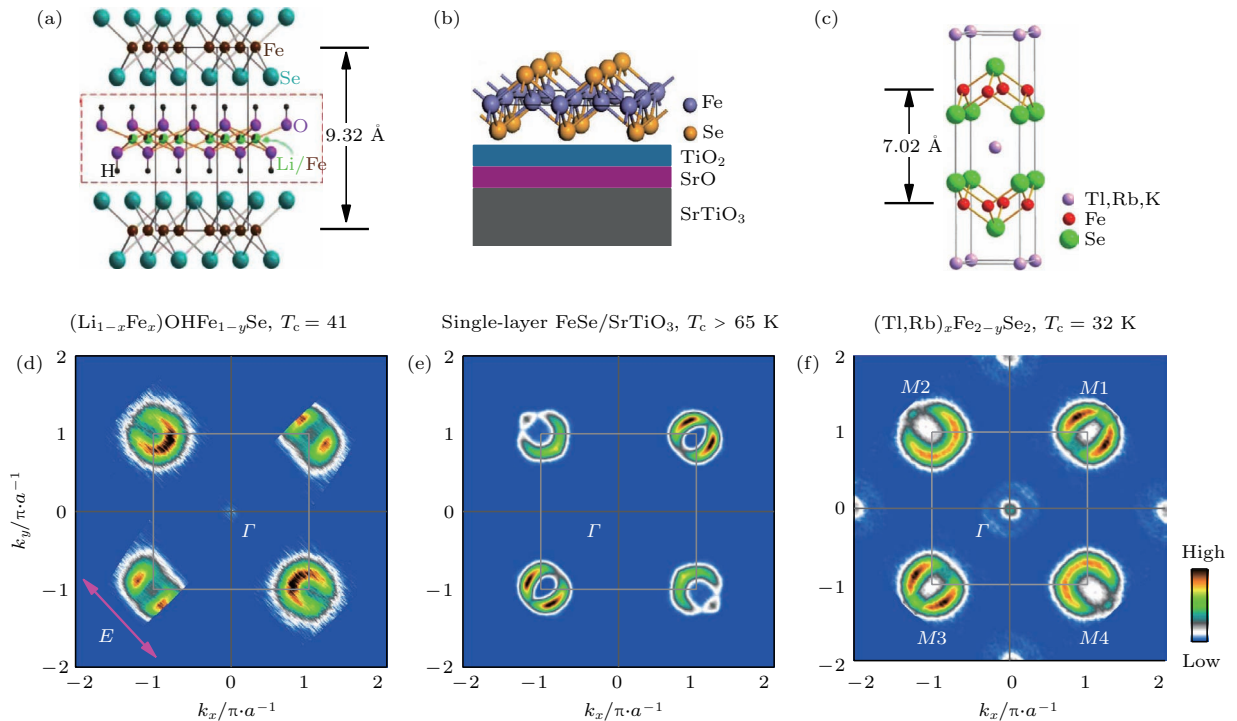


图 25 (Li,Fe)OHFeSe、单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 (Tl,Rb)_xFe_{2-y}Se₂ 的晶体结构和费米面^[86]

Fig. 25. Crystal structure and Fermi surface of three FeSe-based superconductors: (Li,Fe)OHFeSe, single-layer superconducting FeSe/SrTiO₃ film and (Tl,Rb)_xFe_{2-y}Se₂^[86].

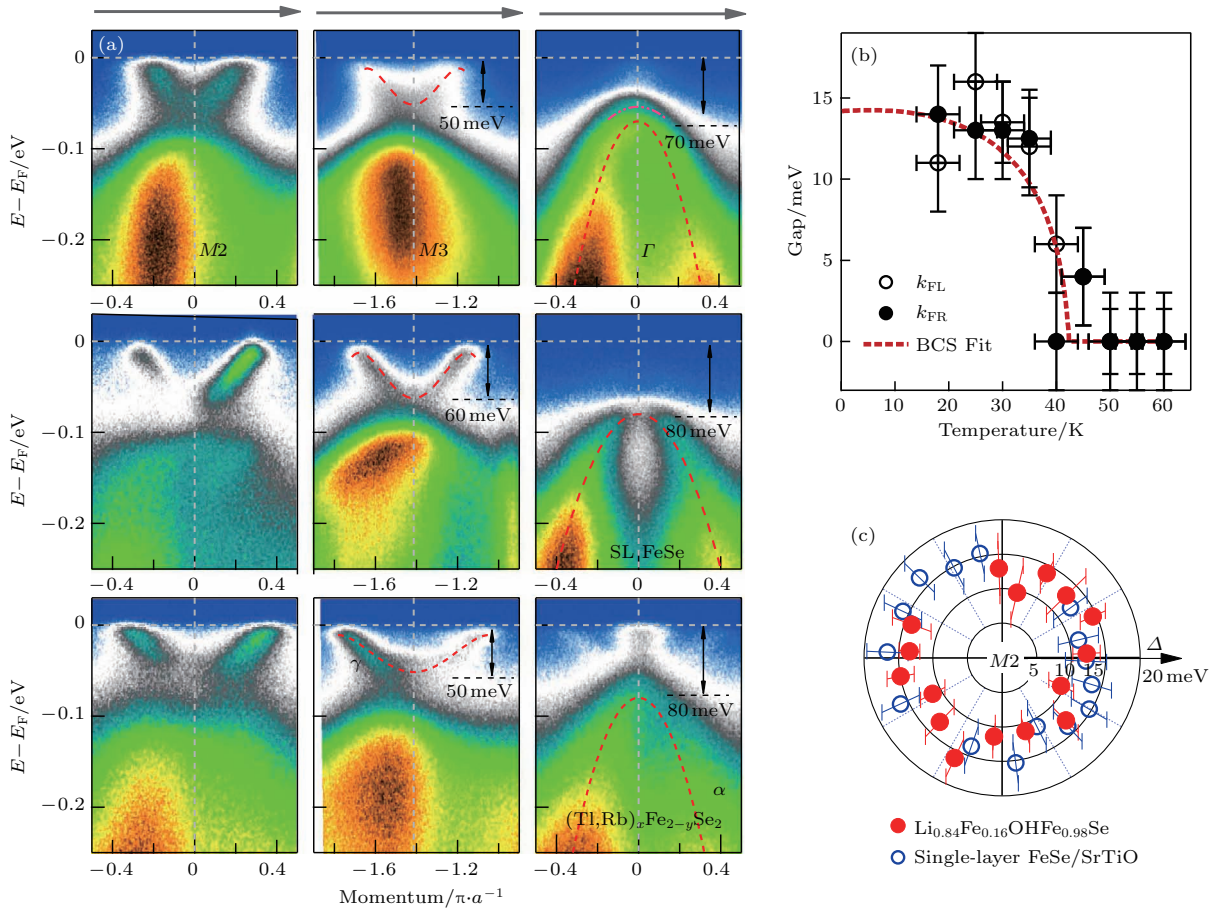


图 26 (Li,Fe)OHFeSe, 单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜和 (Tl,Rb)_xFe_{2-y}Se₂ 沿着布里渊区高对称方向上的能带对比, 以及 (Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se 和单层 FeSe/SrTiO₃ 超导薄膜的能隙对比 [86]

Fig. 26. Band structures along high symmetry directions and superconducting gap symmetry of three FeSe-based superconductors: (Li,Fe)OHFeSe, single-layer superconducting FeSe/SrTiO₃ film and (Tl,Rb)_xFe_{2-y}Se₂, and momentum dependence of superconducting gap of (Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se and single-layer superconducting FeSe/SrTiO₃ film [86].

要性 [86]. 其实在 FeAs 类超导体中, 例如 111 体系中也发现了当空穴型和电子型费米面满足嵌套条件时, T_c 却不是最高而是很低的现象, 也排除了这种散射作为机理的观点 [87].

3.8 块材 FeSe 单晶的电子结构和超导能隙

插层 FeSe 以及 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的电子结构和超导能隙的研究对甄别铁基超导体的超导机理提供了重要的信息, 为这方面的研究指出了新的方向. 单晶块材 FeSe 由于 T_c 比较低, 高质量单晶样品制备困难, 开展广泛的研究较晚. 但是单晶块材 FeSe 具有最简单的晶体结构 [19], 不存在界面与插层, 而且不存在长程磁有序, 超导与向列相共存, 这提供了一个研究轨道、自旋和向列相之间关系以及与超导的相互作用的理想平台.

实验在装备有飞行时间分析器的深紫外激光

光电子能谱系统上进行 [15]. 区别于传统的半球形分析器, 该系统采用的新型能量分析器, 利用电子飞行的时间对电子能量进行分析, 两维的角度探测能力, 加上深紫外固态激光的低能量, 使实验测量能够在高分辨率下 (1 meV) 实现二维动量空间的一次性探测. 图 27 显示了单晶块材 FeSe 的电子结构测量结果将单晶 FeSe 块材 Γ 点费米面一次测量完成, 如图 25 (a) 所示 [88]. 此外该系统最低温度可以达到 1.6 K, 可以对 FeSe 块材进行超导态的多温度测量. 如图 27 (a) 所示, 布里渊区中心显示了一个非常小的费米口袋, 而且表现出强烈的各向异性, k_y 方向费米动量是 k_x 方向费米动量的近 3 倍, 而正交相下晶格畸变只有 0.5%. 超导能隙沿着费米面也显示了强烈的各向异性. 如图 27 (c) 定义的短轴 k_x 方向为零度开始, 超导能隙显示出二度对称性, 在 90° 和 270° 出现节点 (± 0.25 meV 范围

内), 在 0° 和 180° 显示了能隙极大值 (~ 3 meV), 如图 25 (b) 所示. 将超导能隙与费米面放在一起 (如图 25 (d)), 可以明显地发现: 超导能隙的大小与费米面电子态的谱重成反关联. 极化光子 ARPES 测量结合能带结构计算显示, 该费米面主要具有 d_{xz} 轨道属性. 这种超导能隙与 d_{xz} 轨道谱重反关联的特性, 对 FeSe 超导体中强烈各向异性的电子结构、超导能隙对称性的轨道起源以及超导与向列相的关系提供了关键的信息.

进一步, 依据得到的详细超导能隙动量依赖关系, 对可能的具有二度对称性的超导能隙进行了拟合. 三种可能的对称性被应用: 各向同性的 s 波加 d 波、各向异性的 s 波加 d 波以及 p 波. 如图 25 (e) 所示, 各向异性的 s 波加 d 波和 p 波与实验数据相符合. 该结果与 STS 实验中观察到的能隙二度对称性一致 [72], 对 FeSe 块材中可能的能隙对称性进行了限定, 进一步能隙对称性的确认需要进一步的理论和实验来确定.

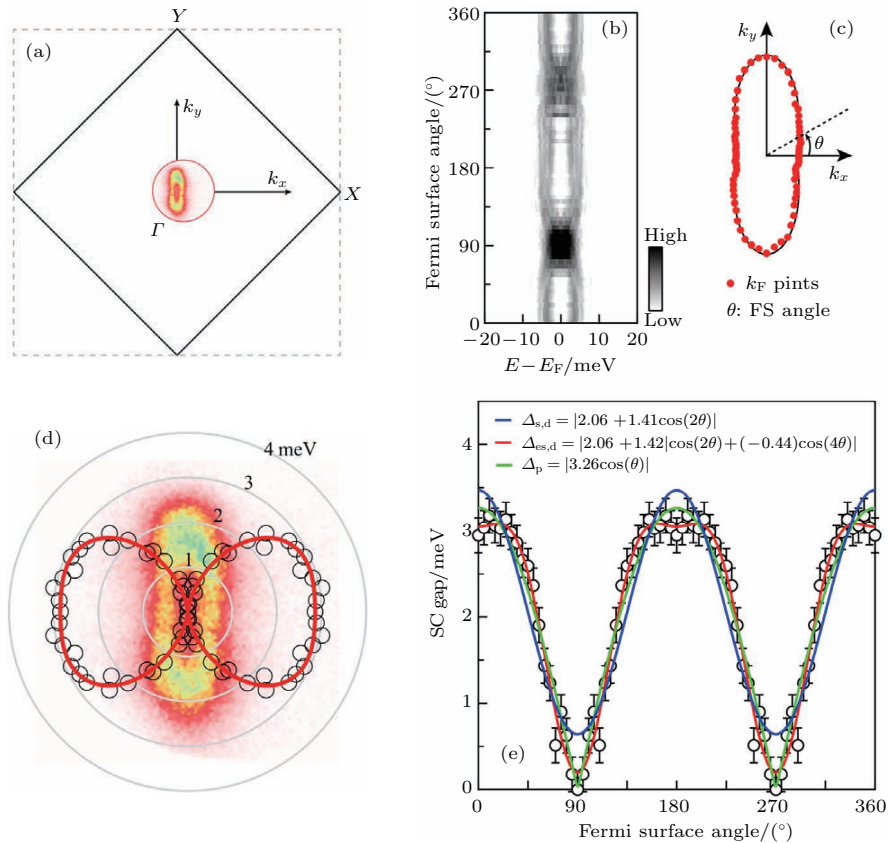


图 27 FeSe 单晶费米面, 能隙对称性 (a) 费米面; (b) 围绕费米面的超导能隙分布图, 角度的定义如 (c) 所示; (d) 超导能隙对称性与费米面形状的对比图; (e) 超导能隙三种不同对称性的拟合

Fig. 27. Fermi surface and gap symmetry of bulk FeSe: (a) Fermi surface of bulk FeSe; (b) the superconducting gap distribution along Fermi surface angle which is defined in (c); (d) the comparison between superconducting gap symmetry and anisotropic Fermi surface; (e) three methods are used to fit the superconducting gap.

4 讨论

高温超导体的超导机理研究是凝聚态物理中公认的最突出也最具挑战性的物理问题之一. 铁基高温超导体作为继铜氧化物高温超导体后的第二类高温超导体, 开辟了另一个高温超导研究的重要领域. 结合和对比铜氧化物高温超导体的研究结果, 铁基超导体的研究将为解决高温超导体的超导

机理相关问题提供新的依据和产生诸多新的课题. 不同于铜基超导体的单带结构, 铁基超导体的多轨道多能带结构特性在实验中被证实. 这种多轨道多能带性质对于铁基超导体中磁有序基态的形成、费米面依赖的超导能隙对称性以及电子向列相的形成都有重要的影响.

尽管存在多轨道多能带的特性, 普遍认为铁基超导体的能隙对称性具有 s 波对称性, 由于轨道、向列相序和自旋序的存在或者其涨落的影响, s 波能

隙很多情况下展现出了非常强的各向异性. 对于许多材料中发现的能隙节点的结果, 可能来源于能隙各向异性太强引起的偶然极小值, 但是块材 FeSe 的研究表明, 不能完全排除 s 波和 d 波混合态的存在甚至是 p 波存在的可能性, 需要进一步的理论和实验来确定. 在 FeAs 基超导体中, 费米面主要由空穴型费米面和电子型费米面组成, 而在插层 FeSe 类超导体以及 FeSe/SrTiO₃ 薄膜材料中, 布里渊区中心的空穴型费米面已经消失, 基于空穴型费米面与电子型费米面之间的散射作为电子配对的原因不再成立, 基于电子型费米面之间的散射导致 d 波超导能隙也与实验结果不一致. 需要发展新的理论来理解和统一 FeAs 类和 FeSe 类铁基超导体中电子配对的对称性.

FeSe/SrTiO₃ 单层薄膜展现出打破铁基块材纪录的高超导临界温度, 却只具有一个费米面在 *M* 点的简单电子结构, 为铁基超导体的高温超导机理研究和界面超导研究开辟了一个新的方向. 对于 FeSe/SrTiO₃ 薄膜, 无论是单层还是多层, 通过载流子掺杂都可以诱发超导, 不同的是单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜最高 *T_c* 可以达到 65 K 以上, 而多层膜最高 *T_c* 在 40—43 K. 对电子结构的研究显示, 在最佳超导温度时, 单层和多层 FeSe/STO 薄膜都显示了非常类似的费米面. 那么是什么原因导致的二者之间超导临界温度这样明显的差距? 一个重要的可能性就是界面效应, 它在单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中最强但随着薄膜厚度的增加而逐渐减弱. 目前认为界面效应主要有两个方面: 一个是界面载流子掺杂, 通过 SrTiO₃ 氧空位引起的直接的载流子掺杂, 或者改变化学势导致的掺杂^[89]; 另外一个作用是界面提供电声子相互作用, 在单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜电子结构中观察到的 100 meV 复制能带, 与 SrTiO₃ 中声子模式能量符合^[78]. 最近在单层超导的 FeSe/SrTiO₃ 薄膜中过量 Fe 的发现^[90], 以及单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜可能具有不同于多层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的母体电子结构, 可能为二者之间临界温度的显著差异提供另一种解释.

5 结 论

本文展示了铁基超导体多个体系的电子结构研究结果. 铁基超导体具有多轨道、多能带电子结

构特性. 在母体材料中, 结构相变、共线反铁磁自旋密度波的存在, 导致了电子结构中强烈的能带重构效应, 加上电子向列相的普遍存在导致的能带劈裂行为, 在理解母体材料电子结构时必须综合考虑三者之间的共存或竞争关系. 在多种 FeSe 基超导体中, 发现尽管它们只具有电子型费米面, 但仍具有相当高的超导转变温度, 这些结果基本排除了基于费米面嵌套理论作为电子机理的必要性. FeSe 类超导体中揭示的只有电子型费米面的结果, 表明电子型费米面在超导机理中的重要作用. 铁基超导体的能隙普遍表现为 s 波的对称性, 但是多轨道多能带特征导致的电子带间、带内散射, 以及各种有序态的涨落对能隙对称性产生重要影响, 可能引起能隙极小值或者节点存在. 界面效应在 FeSe/SrTiO₃ 薄膜的超导加强中起着重要的作用, 对单层膜的电荷掺杂以及电声子相互作用可能是单层 FeSe/SrTiO₃ 薄膜具有超高 *T_c* 的原因.

参考文献

- [1] Onnes H K 1911 *Phys. Lab. Univ. Leiden* **12** 1911
- [2] Meissner W, Ochsenfeld R 1933 *Naturwissenschaften* **21** 787
- [3] Gavaler J R 1973 *Appl. Phys. Lett.* **23** 480
- [4] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J T 1957 *Phys. Rev* **108** 1175
- [5] Mcmillan W L 1968 *Phys. Rev.* **167** 331
- [6] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Zeitschrift Fur Physik B: Condensed Matter* **64** 189
- [7] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [8] Zhao Z X 1987 *Sci. Bull.* **32** 412 (in Chinese) [赵忠贤 1987 科学通报 **32** 412]
- [9] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hasono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [10] Chen X H, Wu T, Wu G, et al. 2008 *Nature* **453** 761
- [11] Chen G F, Li Z, Wu D, et al. 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [12] Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. 2008 *Europhys. Lett.* **82** 57002
- [13] Hüfner S 1996 *Photoelectron Spectroscopy* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
- [14] Liu G D, Wang G L, Zhu Y, et al. 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 023105
- [15] Zhou X J, He S L, Liu G D, et al. 2018 *Reports Prog. Phys.* **81** 062101
- [16] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [17] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645

- [18] Liu X, Zhao L, He S L, et al. 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 183201
- [19] Hsu F C, Luo J Y, Weh K W, et al. 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262
- [20] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [21] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [22] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [23] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, Li J, Li W R, Zarestky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nature* **453** 899
- [24] Huang Q, Qiu Y, Bao W, Green M A, Lynn J W, Gasparovic Y C, Wu T, Wu G, Chen X H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257003
- [25] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224517
- [26] Ma F J, Ji W, Hu J P, et al. 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 177003
- [27] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T 2010 *Front. Phys. China* **5** 150
- [28] Yildirim T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057010
- [29] Shibauchi T, Carrington A, Matsuda Y 2014 *Ann. Rev. Con. Mater. Phys.* **5** 113
- [30] Rotter M, Tegel M, Johrendt D, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020503
- [31] Rotter M, Pangerl M, Tegel M, et al. 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7949
- [32] Ni N, Tillman M E, Yan J Q, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 214515
- [33] Chu J H, Analytis J G, Kucharczyk C, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014506
- [34] Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220516R
- [35] Jiang S, Xing H, Xuan G, et al 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 382203
- [36] Yamazaki T, Takeshita N, Kobayashi R, et al. 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224511
- [37] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 305
- [38] Yan Y J, Zhang M, Wang A F, et al. 2012 *Sci. Reports* **2** 212
- [39] Chen G F, Li Z, Dong J, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224512
- [40] Liu H Y, Zhang W T, Zhao L, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184514
- [41] Liu G D, Liu H Y, Zhao L, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134519
- [42] Liu H Y, Chen G F, Zhang W T, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027001
- [43] Liu D F, Zhao L, He S L, et al. 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 077402
- [44] Zhao L, Liu H Y, Zhang W T, et al. 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4402
- [45] Evtushinsky D V, Inosov D S, Zabolotny V B, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054517
- [46] Wray L, Qian D, Hsieh D, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184508
- [47] Zabolotny V B, Inosov D S, Evtushinsky D V, et al. 2009 *Nature* **457** 569
- [48] Ding H, Richard P, Nakayama K, et al. 2008 *Euro. Phys. Lett.* **83** 47001
- [49] Zhang Y, Yang L X, Chen F, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 117003
- [50] Shimojima T, Sakaguchi F, Ishizaka K, et al. 2011 *Science* **332** 564
- [51] Dong J K, Zhou S Y, Guan T Y, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 087005
- [52] Terashima T, Kimata M, Kurita N, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 259701
- [53] Hashimoto K, Serafin A, Tonegawa S, et al 2010 *Phys. Rev. B* **82** 014526
- [54] Zhang S W, Ma L, Hou Y D, et al. 2010 *Phys. Rev. B* **81** 012503
- [55] Malaeb W, Shimojima T, Ishida Y, et al. 2012 *Phys. Rev. B* **86** 165117
- [56] Zhang Y, Ye Z R, Ge Q Q, et al. 2012 *Nat. Phys.* **8** 371
- [57] Xu H C, Niu X H, Xu D F, et al. 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 157003
- [58] Guo J G, Jin S F, Wang G, et al. 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520
- [59] Krzton-Maziopa A, Shermadini Z, Pomjakushina E, et al. 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 052203
- [60] Fang M H, Wang H D, Dong C H, et al. 2010 *Europhys. Lett.* **94** 27009
- [61] Wang H D, Dong C H, Li Z J, et al. 2011 *Europhys. Lett.* **93** 47004
- [62] Mou D X, Liu S Y, Jia X W, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107001
- [63] Mou D X, Zhao L, Zhou X J 2011 *Front. Phys.* **6** 410
- [64] Zhao L, Mou D X, Liu S Y, et al. 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140508
- [65] Zhang Y, Yang L X, Xu M, et al. 2011 *Nat. Mater.* **10** 273
- [66] Qian T, Wang X P, Jin W C, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 187001
- [67] Kuroki K, Onari S, Arita R, et al. 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004
- [68] Mailer T A, Graser S, Hirschfeld P J, et al. 2011 *Phys. Rev. B* **83** 100515
- [69] Wang F, Yang F, Gao M, et al. 2011 *Europhys. Lett.* **93** 57003
- [70] Das T, Balatsky A V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014521
- [71] He S L, He J F, Zhang W H, et al. 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [72] Song C L, Wang Y L, Cheng P, et al. 2011 *Science* **332** 1410
- [73] Özer M M, Thompson J R, Weitering H H 2006 *Nat. Phys.* **2** 173
- [74] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [75] Liu X, Zhao L, He S L, et al. 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 183201

- [76] Liu D F, Zhang W H, Mou D X, et al. 2012 *Nat. Commun.* **3** 931
- [77] Tan S Y, Zhang Y, Xia M, et al. 2013 *Nat. Mater.* **12** 634
- [78] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. 2014 *Nature* **515** 245
- [79] Zhang W H, Li Z, Li F S, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **89** 060506
- [80] Ge J F, Liu Z L, Liu C H, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [81] He J F, Liu X, Zhang W H, et al. 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 18501
- [82] Peng Y Y, Meng J Q, Mou D X, et al. 2013 *Nat. Commun.* **4** 2459
- [83] Liu X, Liu D F, Zhang W H, et al. 2014 *Nat. Commun.* **5** 5047
- [84] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 775
- [85] Dong X L, Jin K, Yuan D N, et al. 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064515
- [86] Zhao L, Liang A J, Yuan D N, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 10608
- [87] Dai Y M, Miao H, Xing L Y, et al. 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031035
- [88] Liu D F, Li C, Huang J W, et al. 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031033
- [89] Zhang H M, Zhang D, Lu X W, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 214
- [90] Hu Y, Xu Y, Wang Q Y, et al. 2018 *Phys. Rev. B* **97** 224512

SPECIAL TOPIC — Tenth anniversary of the discovery of iron-based high temperature superconductors

Angle-resolved photoemission studies on iron based high temperature superconductors*

Zhao Lin^{1)2)†} Liu Guo-Dong¹⁾²⁾ Zhou Xing-Jiang^{1)2)3)‡}

1) (*National Lab for Superconductivity, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871 China*)

(Received 26 September 2018; revised manuscript received 10 October 2018)

Abstract

Copper oxide superconductors and iron-based superconductors are two important families of high temperature superconductors. Their high-temperature superconductivity mechanism is a long-standing issue and still in hot debate in the field of condensed matter physics. The extensive and in-depth exploration of iron-based superconductors and their comparative study with copper oxide high-temperature superconductors are of great significance for the development of new quantum theory, the solution of high-temperature superconducting mechanism, the exploration of new superconductors and practical applications of superconductors. The macroscopic properties of materials are determined by their microscopic electronic structure. Revealing the microscopic electronic structure of high temperature superconductors is fundamental for understanding high temperature superconductivity. Angle-resolved photoelectron spectroscopy, due to its unique simultaneous energy, momentum and even spin resolving ability, has become the most direct and powerful experimental tool for detecting the microscopic electronic structure of materials, and has played an important role in the study of iron-based high-temperature superconductors. The revealing and discovery of the Fermi surface topology, superconducting energy gap and its symmetry, three-dimensionality, orbital selectivity, and electronic coupling mode in different iron-based superconductor systems provide an important basis for identifying and proposing new theory of iron-based superconductivity to solve high temperature superconductivity mechanism.

Keywords: high temperature superconductivity, angle-resolved photoemission spectroscopy, electronic structure, superconductivity mechanism

PACS: 74.70.-b, 74.25.Jb, 79.60.-i, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20181768

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2016YFA0300300, 2015CB921000), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11334010), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB07020300, XDB25000000), and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2017013).

† Corresponding author. E-mail: lzhao@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xjzhou@iphy.ac.cn